

51559

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA  
MINERALOGICA—PETROGRAPHICA

TOMUS XI.



SZEGED, HUNGARIA

1958

**Redigit**

**SÁNDOR KOCH**

**Edidit**

**Institutum Mineralogicum et Petrographicum Universitatis Szegediensis**  
**(Szeged, Tácsics Mihály u. 2.)**

**Nota**

**Acta Min. Petr. Szeged**

**Szerkeszti**

**KOCH SÁNDOR**

**Kiadja**

**a Szegedi Tudományegyetem Ásvány-Kőzettani Intézete**  
**(Szeged, Tácsics Mihály u. 2.)**

**Kiadványunk rövidítése**

**Acta Min. Petr. Szeged**

## THE DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF $\text{MnO}_2$ — $\text{Mn}_2\text{O}_3$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$ — $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ SYSTEMS

By EVE KLIVÉNYI

(Mineralogical—Petrographical Institute of the University, Szeged)

In several papers Gy. Grasselly [1, 2] and Gy. Grasselly and E. Klivényi [3, 4, 5] deal with the thermal properties of the manganese oxides of higher valency as well as with the determination of the composition of mixtures containing various manganese oxides on the basis of their thermal behaviour. The examinations were first carried out with well defined pure artificial substances, or with their mixtures of known composition. Concerning natural substances first of all the composition of Hungarian sedimentary manganese oxide ore minerals were treated. The examination of the composition of these minerals show that the presence of pyrolusite, manganite and psilomelane must be taken into account. Accordingly the method for the estimation of the composition of the system of the  $\text{MnO}_2$ — $\text{Mn}_2\text{O}_3$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$  components elaborated by Gy. Grasselly was modified and supplemented respectively, so that in addition on the pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) and manganite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) components instead of hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) psilomelane ( $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$ ) was taken into account. Thus knowing the thermal properties of psilomelane a method enabling the determination of the mineral composition in the presence of these three components was elaborated.

In the present paper this method — extended to the determination of systems containing four components  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and natural original psilomelane (*Rudabánya*) and their mixtures of known composition. The determination was similarly to the previously mentioned ones carried out on the basis of the thermal properties of the single components. The experimental part and practical realization is in complete agreement with the method described in the papers referred to and will not be dealt with in detail here.

At the determination of the composition of the system containing four components knowing the thermal properties of the single components the consideration was taken into account that of the four components involved after ignition in air for 3 hours at 600 °C a difference in the grade of oxidation could only be observed in the case of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , inasmuch as the first transforms by giving off and the second

by taking up oxygen into  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , whereas the  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and psilomelane components remain unchanged. In a nitrogen current on the action of ignition for three hours at 600 °C only  $\text{MnO}_2$  gives off oxygen and transforms into  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  — hence shows the same change as at ignition in air at 600 °C — whereas the other components remain unchanged. On this basis the total MnO content of the system containing four components, the active oxygen content and the changes of the active oxygen content due to the effect of the different ignitions give with the application of a suitable method of calculation the original composition of the system — in the case of natural substances the mineral composition of the system — quantitatively.

For the determination of the composition the method of *Grasselly* [1, 2] plots in the case of three components ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) graphically on a triangular diagram the point giving the percentual quantity of the various components. However, in the case of four components the method of plotting using a triangular diagram cannot be applied. Considering that the plotting of a system containing four components on a diagram in the plane is fairly complicated, for the sake of simplicity the following solution was chosen.

The system containing four components — after having completed the necessary examinations — is reduced by direct calculation of the quantity of two components into two components and the appropriate values of the system containing two components are plotted on a diagram.

The data needed for the quantitative determination are: the total MnO and active O content of the system at 20 °C (room temperature), at 600—650 °C after igniting for three hours and that of a separate sample after igniting it for three hours in a nitrogen current. In all the examinations the MnO and O values were recalculated to 100 per cent.

*The process of the determination is as follows:*

1. The first step is to determine the amount of  $\text{MnO}_2$ . The difference between the active oxygen content measured at 20 °C and after igniting in a nitrogen current at 600 °C is proportional with the amount of  $\text{MnO}_2$ . (Namely in the course of this ignition of the four possible components only  $\text{MnO}_2$  transforms by giving off oxygen into  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , the other three components remain unchangend.) If the oxygen change which takes place at the transformation of the pure ideal  $\text{MnO}_2$  into  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  is known on the basis of the measured oxygen change, the  $\Delta\text{O}$ , the quantity of  $\text{MnO}_2$  may be calculated.

The tables contained in the appendix make this recalculation easier as they illustrate in the case of all four components pro per cents the MnO and active O content furthermore, in that of the  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  components the oxygen change, the  $\pm \Delta\text{O}$  too. The difference between the two active oxygen values obtained previously — visible on the table

of  $\text{MnO}_2$  — the amount of the  $\text{O}_2$  in per cents to which it corresponds, the amount of  $\text{MnO}$  and active  $\text{O}$  belonging to the quantity of  $\text{MnO}_2$  expressed in per cents must be taken into account.

2. The second step is the determination of the quantity of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Considering that  $\text{MnO}_2$  shows the same change if it is ignited in air or in a nitrogen current, if a difference can be observed in the active  $\text{O}$  content of the sample after it has been ignited in air or in a nitrogen current, this difference can only be due to the transformation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  into  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Hence, this difference is proportional with the amount of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . The difference between the two values is the  $\Delta\text{O}$  belonging to the amount of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . This value is visible on the table of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  it can be seen to how many per cents of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  this corresponds furthermore, how much  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  belongs to this percentual value.

3. The  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  content, respectively, obtained in the case of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  is added. These values are subtracted from the  $\text{MnO}$  and active  $\text{O}$  values obtained from the original sample determined at  $20^\circ\text{C}$ . The residual  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  content belongs either to one of the remaining two components as a third one — and then only three components were present — or is divided between the two components.

4. If the system only contained three components then the  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  content remaining after the subtraction merely defines a certain amount of the percentage. Thus, on the tables of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and psilomelane it can be seen whether the obtained  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  value belong together. If it seems that the amount of the obtained  $\text{MnO}$  in the tables does not belong to the active  $\text{O}$  value found by us then the common presence of the two components must be taken into account.

5. If the  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  values are only distributed between two components then the given  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  values belong only to *one* given composition. This composition is obtained by recalculating to 100 per cent the  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  content now already belonging to a system with two components. The values obtained in this manner are plotted on a diagram on the perpendicular axis of which on one side the  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  content of the  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and on the other that of the psilomelane may be measured.

The one end point of the horizontal axis represents hence 100 per cent  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , the other end point 100 per cent psilomelane. The dots denoting  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  respectively are connected. The obtained  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  values are plotted on the corresponding lines of the diagram (the  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  values must be situated under each other) and the dots obtained in this manner plotted onto the absciss give the composition of the reduced system containing two components. In view of the fact that the amount of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and psilomelane was previously calculated to 100 per cent this percentage amount must be reduced to that percentage ratio with which the two oxides were represented in the system containing four components.

6. Finally we control on the corresponding tables whether the values recorded on the diagram and subsequently recalculated are correct, i. e. whether the total amount of the four components gives the

100 per cent, as well as if the sum furnished by the obtained  $\text{MnO}$  and  $\text{O}$  values is in agreement with the  $\text{MnO}$  and active  $\text{O}$  content of the original sample determined at  $20^\circ\text{C}$ .

The determination of the composition was carried out in the presence of four components of artificial and natural manganese oxides with known composition. (A natural mineral association in which all the four components would have been present was not examined.)

#### REFERENCES

1. Grasselly, Gy.: The Determination of the Composition of the  $\text{MnO}_2$ — $\text{Mn}_2\text{O}_3$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Systems. *Acta Mineralogica—Petrographica* Tom. VIII.
2. Grasselly, Gy.: Remarks on the Determination of the Composition of  $\text{MnO}_2$ — $\text{Mn}_2\text{O}_3$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Systems. *Acta Min. Petr.* Tom. IX.
3. Grasselly, Gy., Klivényi, E.: Concerning the Thermal Properties of the Manganese Oxides of Higher Valencies. *Acta Min. Petr.* Tom. IX.
4. Grasselly, Gy., Klivényi, E.: On the Stability of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . *Acta Min. Petr.* Tom. IX.
5. Grasselly, Gy., Klivényi, E.: Method for the Determination of the Mineral Composition of Sedimentary Manganese Oxide Ores on the Basis of their Thermal Properties. *Acta Min. Petr.* Tom. X.

#### APPENDIX

In the tables of the appendix are summed up the data of  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and  $\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$  referring to each per cent. The summary referring to each per cent does not mean, that the determination is not possible with a greater accuracy. Of course the corresponding data are calculable to each tenth of a per cent too these data, however, are not included in these tables.

The notation of the tables are the follows:

- $\%$  = the total quantity of the single oxides in per cent
- $\text{MnO}$  =  $\text{MnO}$  content of the oxides referring to their percentage content
- »O« = active oxygen content of the oxides referring to their percentage content
- $\Delta\text{O}$  = the change in the »O« content pro per cent of each oxides, when the corresponding oxide fully transforms into  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . This change is by  $\text{MnO}_2$  negative, by  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  positive.

$\text{MnO}_2$

%	MnO	»O«	$\pm \Delta O$	%	MnO	»O«	$\pm \Delta O$
1	0,81	0,18	0,08	51	41,61	9,38	4,21
2	1,63	0,36	0,16	52	42,43	9,56	4,30
3	2,44	0,55	0,24	53	43,24	9,75	4,38
4	3,26	0,73	0,33	54	44,06	9,93	4,46
5	4,08	0,92	0,41	55	44,88	10,12	4,54
6	4,89	1,10	0,49	56	45,69	10,30	4,63
7	5,71	1,28	0,57	57	46,51	10,48	4,71
8	6,52	1,47	0,66	58	47,32	10,67	4,79
9	7,34	1,65	0,74	59	48,14	10,85	4,87
10	8,16	1,84	0,82	60	48,96	11,04	4,96
11	8,97	2,02	0,90	61	49,77	11,22	5,04
12	9,79	2,20	0,99	62	50,59	11,40	5,12
13	10,60	2,39	1,07	63	51,40	11,59	5,21
14	11,42	2,57	1,15	64	52,22	11,77	5,29
15	12,24	2,76	1,24	65	53,04	11,96	5,37
16	13,05	2,94	1,32	66	53,85	12,14	5,45
17	13,87	3,12	1,40	67	54,67	12,32	5,54
18	14,68	3,31	1,48	68	55,48	12,51	5,62
19	15,50	3,49	1,57	69	56,30	12,69	5,70
20	16,32	3,68	1,65	70	57,12	12,88	5,78
21	17,13	3,86	1,73	71	57,93	13,06	5,87
22	17,95	4,04	1,81	72	58,75	13,24	5,95
23	18,76	4,23	1,90	73	59,56	13,43	6,03
24	19,58	4,41	1,98	74	60,38	13,61	6,11
25	20,40	4,60	2,06	75	61,20	13,80	6,20
26	21,21	4,78	2,15	76	62,01	13,98	6,28
27	22,03	4,96	2,23	77	62,83	14,16	6,36
28	22,84	5,15	2,31	78	63,64	14,35	6,45
29	23,66	5,33	2,39	79	64,46	14,53	6,53
30	24,48	5,52	2,48	80	65,28	14,72	6,61
31	25,29	5,70	2,56	81	66,09	14,90	6,69
32	26,11	5,88	2,64	82	66,91	15,08	6,78
33	26,92	6,07	2,72	83	67,72	15,27	6,86
34	27,74	6,25	2,81	84	68,54	15,45	6,94
35	28,56	6,44	2,89	85	69,36	15,64	7,02
36	29,37	6,62	2,97	86	70,17	15,82	7,11
37	30,19	6,80	3,05	87	70,99	16,00	7,19
38	31,00	6,99	3,14	88	71,80	16,19	7,27
39	31,82	7,17	3,22	89	72,62	16,37	7,36
40	32,64	7,36	3,30	90	73,44	16,56	7,44
41	33,45	7,54	3,39	91	74,25	16,74	7,52
42	34,27	7,72	3,47	92	75,07	16,92	7,60
43	35,08	7,91	3,55	93	75,88	17,11	7,69
44	35,90	8,09	3,63	94	76,70	17,29	7,77
45	36,72	8,28	3,72	95	77,52	17,48	7,85
46	37,53	8,46	3,80	96	78,33	17,66	7,93
47	38,35	8,64	3,88	97	79,15	17,84	8,02
48	39,16	8,83	3,96	98	79,96	18,03	8,10
49	39,98	9,01	4,05	99	80,78	18,21	8,18
50	40,80	9,20	4,13	100	81,60	18,40	8,27

$\text{Mn}_2\text{O}_3$ 

%	MnO	>O<	$\pm \Delta O$	%	MnO	>O<	$\pm \Delta O$
1	0,89	0,10		51	45,83	5,16	
2	2,69	0,30		52	46,73	5,26	
3	2,69	0,30		53	47,63	5,36	
4	3,59	0,40		54	48,52	5,47	
5	4,49	0,50		55	49,42	5,57	
6	5,39	0,60		56	50,32	5,67	
7	6,29	0,70		57	51,22	5,77	
8	7,18	0,81		58	52,12	5,87	
9	8,08	0,91		59	53,02	5,97	
10	8,98	1,01		60	53,92	6,07	
11	9,88	1,11		61	54,82	6,17	
12	10,78	1,21		62	55,71	6,28	
13	11,68	1,31		63	56,61	6,38	
14	12,58	1,41		64	57,51	6,48	
15	13,48	1,51		65	58,41	6,58	
16	14,37	1,62		66	59,31	6,68	
17	15,27	1,72		67	60,21	6,78	
18	16,17	1,82		68	61,11	6,88	
19	17,07	1,92		69	62,01	6,98	
20	17,97	2,02		70	62,90	7,09	
21	18,87	2,12		71	63,80	7,19	
22	19,77	2,22		72	64,70	7,29	
23	20,67	2,32		73	65,60	7,39	
24	21,56	2,43		74	66,50	7,49	
25	22,46	2,53		75	67,40	7,59	
26	23,36	2,63		76	68,30	7,69	
27	24,26	2,73		77	69,19	7,80	
28	25,16	2,83		78	70,09	7,90	
29	26,06	2,93		79	70,99	8,00	
30	26,96	3,03		80	71,89	8,10	
31	27,85	3,14		81	72,79	8,20	
32	28,75	3,24		82	73,69	8,30	
33	29,65	3,34		83	74,59	8,40	
34	30,55	3,44		84	75,49	8,50	
35	31,45	3,54		85	76,38	8,61	
36	32,35	3,64		86	77,28	8,71	
37	33,25	3,74		87	78,18	8,81	
38	34,15	3,84		88	79,08	8,91	
39	35,04	3,95		89	79,98	9,01	
40	35,94	4,05		90	80,88	9,11	
41	36,84	4,15		91	81,78	9,21	
42	37,74	4,25		92	82,68	9,31	
43	38,64	4,35		93	83,57	9,42	
44	39,54	4,45		94	84,47	9,52	
45	40,44	4,55		95	85,37	9,62	
46	41,34	4,65		96	86,27	9,72	
47	42,23	4,76		97	87,17	9,82	
48	43,13	4,86		98	88,07	9,92	
49	44,03	4,96		99	88,97	10,02	
50	44,93	5,06		100	89,87	10,13	



$Mn_3O_4$ 

%	MnO	»O«	± ΔO	%	MnO	»O«	± ΔO
1	0,93	0,06	0,03	51	47,43	3,56	1,60
2	1,86	0,13	0,06	52	48,36	3,63	1,63
3	2,79	0,20	0,09	53	49,29	3,70	1,66
4	3,72	0,27	0,12	54	50,22	3,77	1,69
5	4,65	0,34	0,15	55	51,15	3,84	1,72
6	5,58	0,41	0,18	56	52,08	3,91	1,75
7	6,51	0,48	0,21	57	53,01	3,98	1,78
8	7,44	0,55	0,25	58	53,94	4,05	1,82
9	8,37	0,62	0,28	59	54,87	4,12	1,85
10	9,30	0,69	0,31	60	55,80	4,19	1,88
11	10,23	0,76	0,34	61	56,73	4,26	1,91
12	11,16	0,83	0,37	62	57,66	4,33	1,94
13	12,09	0,90	0,40	63	58,59	4,40	1,97
14	13,02	0,97	0,43	64	59,52	4,47	2,00
15	13,95	1,04	0,47	65	60,45	4,54	2,04
16	14,88	1,11	0,50	66	61,38	4,61	2,07
17	15,81	1,18	0,53	67	62,31	4,68	2,10
18	16,74	1,25	0,56	68	63,24	4,75	2,13
19	17,67	1,32	0,59	69	64,17	4,82	2,16
20	18,60	1,39	0,62	70	65,10	4,89	2,19
21	19,53	1,46	0,65	71	66,03	4,96	2,22
22	20,46	1,53	0,69	72	66,96	5,03	2,26
23	21,39	1,60	0,72	73	67,89	5,10	2,29
24	22,32	1,67	0,75	74	68,82	5,17	2,32
25	23,25	1,74	0,78	75	69,75	5,24	2,35
26	24,18	1,81	0,81	76	70,68	5,31	2,38
27	25,11	1,88	0,84	77	71,61	5,38	2,41
28	26,04	1,95	0,87	78	72,54	5,45	2,44
29	26,97	2,02	0,91	79	73,47	5,52	2,48
30	27,90	2,09	0,94	80	74,40	5,59	2,51
31	28,83	2,16	0,97	81	75,33	5,66	2,54
32	29,76	2,23	1,00	82	76,26	5,73	2,57
33	30,69	2,30	1,03	83	77,19	5,80	2,60
34	31,62	2,37	1,06	84	78,12	5,87	2,63
35	32,55	2,44	1,09	85	79,05	5,94	2,66
36	33,48	2,51	1,13	86	79,98	6,01	2,70
37	34,41	2,58	1,16	87	80,91	6,08	2,73
38	35,34	2,65	1,19	88	81,84	6,15	2,76
39	36,27	2,72	1,22	89	82,77	6,22	2,79
40	37,20	2,79	1,25	90	83,70	6,29	2,82
41	38,13	2,86	1,28	91	84,63	6,36	2,85
42	39,06	2,93	1,31	92	85,56	6,43	2,88
43	39,99	3,00	1,35	93	86,49	6,50	2,92
44	40,92	3,07	1,38	94	87,42	6,57	2,95
45	41,85	3,14	1,41	95	88,35	6,64	2,98
46	42,78	3,21	1,44	96	89,28	6,71	3,01
47	43,71	3,28	1,47	97	90,21	6,78	3,04
48	44,64	3,35	1,50	98	91,14	6,85	3,07
49	45,57	3,42	1,53	99	92,07	6,92	3,10
50	46,50	3,49	1,57	100	93,01	6,99	3,14



$$\text{H}_4\text{BaMnMn}_8\text{O}_{20}$$

%	MnO	»O«	± ΔO	%	MnO	»O«	± ΔO
1	0,83	0,16		51	42,48	8,51	
2	1,66	0,33		52	43,32	8,67	
3	2,49	0,50		53	44,15	8,84	
4	3,33	0,66		54	44,98	9,01	
5	4,16	0,83		55	45,82	9,17	
6	4,99	1,00		56	46,65	9,34	
7	5,83	1,16		57	47,48	9,51	
8	6,66	1,33		58	48,31	9,68	
9	7,49	1,50		59	49,15	9,84	
10	8,33	1,66		60	49,98	10,01	
11	9,16	1,83		61	50,81	10,18	
12	9,99	2,00		62	51,65	10,34	
13	10,83	2,16		63	52,48	10,51	
14	11,66	2,33		64	53,31	10,68	
15	12,49	2,50		65	54,15	10,84	
16	13,32	2,67		66	54,98	11,01	
17	14,16	2,83		67	55,81	11,18	
18	14,99	3,00		68	56,65	11,34	
19	15,82	3,17		69	57,48	11,51	
20	16,66	3,33		70	58,31	11,68	
21	17,49	3,50		71	59,15	11,84	
22	18,32	3,67		72	59,98	12,01	
23	19,16	3,83		73	60,81	12,18	
24	19,99	4,00		74	61,64	12,35	
25	20,82	4,17		75	62,48	12,51	
26	21,66	4,33		76	63,31	12,68	
27	22,49	4,50		77	64,14	12,85	
28	23,32	4,67		78	64,98	13,01	
29	24,15	4,84		79	65,81	13,18	
30	24,99	5,00		80	66,64	13,35	
31	25,82	5,17		81	67,48	13,51	
32	26,65	5,34		82	68,31	13,68	
33	27,49	5,50		83	69,14	13,85	
34	28,32	5,67		84	69,98	14,01	
35	29,15	5,84		85	70,81	14,18	
36	29,99	6,00		86	71,64	14,35	
37	30,82	6,17		87	72,47	14,52	
38	31,65	6,34		88	73,31	14,68	
39	32,49	6,50		89	74,14	14,85	
40	33,32	6,67		90	74,97	15,02	
41	34,15	6,84		91	75,81	15,18	
42	34,99	7,00		92	76,64	15,35	
43	35,82	7,17		93	77,47	15,52	
44	36,65	7,34		94	78,31	15,68	
45	37,48	7,51		95	79,14	15,85	
46	38,32	7,67		96	79,97	16,02	
47	39,15	7,84		97	80,81	16,18	
48	39,98	8,01		98	81,64	16,35	
49	40,82	8,17		99	82,47	16,52	
50	41,65	8,34		100	83,31	16,69	

## THE ASSOCIATED OCCURRENCE OF THREE ZnS MODIFICATIONS IN GYÖNGYÖSOROSZI

By S. KOCH

(Mineralogical—Petrographical Institute of the University, Szeged)

In the subvulcanic veins of the miocen pyroxene andesites of *Gyöngyösoroszi* (Mátra-Mountains) among the ores sphalerite and galena dominate and to a smaller extent pyrite and chalcopyrite may be found too. The wurtzite occurring here in a striking variety is very interesting from a mineralogical point of view. The wurtzite occurs in epithermal veins rich in quartz, characteristically banded and produced by residual solutions rich in volatile substances. In Hungary this mineral is so far only known to occur in this mine.

As has been reported [1] in the *Acta Mineralogica Petrographica* Tomus VII. 1953/54 in the course of the exploitation in 1951 wurtzite samples were already found at the *Károly*-level of the *Károly*-vein. The radial fanlike wurtzite crystal aggregates which were still then rare occurrences formed 0,5—1,5 cm broad bands and band rows devided by thin quartz layers in the banded quartz of the ore-vein. These wurtzite crystal aggregates always contained as inclusions larger quantities of chalcopyrite blades. The copper content of the analysed wurtzite crystal aggregates amounted to 0,88—1 per cent. It was already then conspicuous that sphalerite crystals were deposited oriented on the fanlike extremely finely threaded wurtzite aggregates. The threefold axis of the sphalerite tetrahedrons always ran parallel with the *c* crystallographic axis of the wurtzite threads. Photomicrographs of these oriented wurtzite — sphalerite intergrowths were also published.

In the veins of *Gyöngyösoroszi* systematic mining goes on since then and in its course larger amounts of wurtzite have been found. The paragenetic morphologic optical and chemical examinations of the recently discovered wurtzite samples were made in our institute, however, as owing to pecuniary reasons unfortunately we have not got equipment for X-ray examinations these were carried out at my request in Budapest by K. Sasvári [2]. The referring results are published on page 23. of this volume.

The main ore-vein of wurtzite is the *Károly*-vein, its ore contains the most wurtzite. Its crystal aggregates occur on the 200th level in thin veinlets, in the southern drift of the 100th level and on the 50th

level also thin band rows decided by thin quartz gangue. These wurtzites separated previously towards the border of the vein from solutions of higher temperatures and always contained chalcopyrite inclusions. Twenty meters below the Károly-level this older wurtzite occurs too, but beside it in the middle of the ore-vein younger wurtzite may also be found. This typical dark brown »Strahlenblende« sometimes being 5 cm thickness consisting of the radial aggregates of conically diverging fine threads is deposited on coarsely granulated galena, galena-sphalerite or quartzous vein filling. Its surface projecting into the narrow cavity which extends in the middle of the ore-vein is glaskopflike slightly convex and has greasy luster. The conic bundles consisting of fine wurtzite threads sometimes ends on the surface in badly defined hexagons. Small transparent brown sphalerite crystals with adamantine luster are oriented overgrown on the surface of the hexagons. The sphalerite crystals one mm in size are the combinations of the forms

(111)

( $\bar{1}\bar{1}1$ )

(100)

and are overgrown with one of the plates of the dominating tetrahedron onto the (0001) plates of the wurtzite bundles. Beside the sphalerite crystals younger pyrite more rarely galena hexahedrons a few mm in diameter can be found.

The »Strahlenblende« is in thin sections transparent with a light brown mildly brownish yellow colour, its pelochroism is hardly visible, however, its anisotropy is significant. The cleavage of the wurtzite

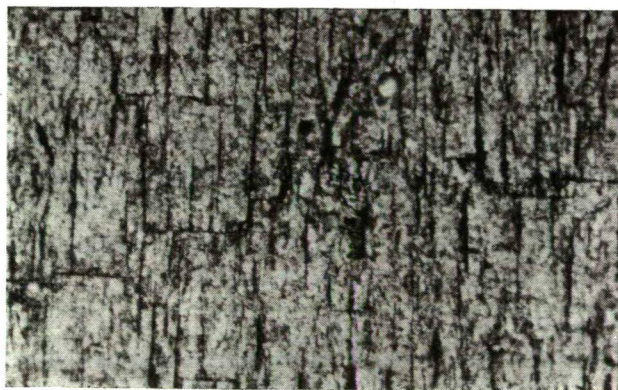


Fig. 1. Thin section of wurtzite. Excellent may be seen the cleavage directions perpendicular to each other. Parallel nicols.  $\times 160$ .

threads forming the conic bundles takes place in two directions perpendicular to each other, their extinction is parallel. (Fig. 1.) The whole bulk of the substance consists of wurtzite none of which was transformed into sphalerite. In the thin sections in which sphalerite may also be detected the two varieties differentiate in colour and cleavage sharply from each other proving that the sphalerite formed as sphalerite and is

not paramorph after wurtzite. (Fig. 2.) In some of the sections the sphalerite contains many chalcopryite inclusions, however, the wurtzite does not contain any.



Fig. 2. Wurtzite and sphalerite side by side. It is well visible the difference between them in colour and cleavage directions. Parallel nicols.  $\times 160$ .

According to the X-ray examinations and personal communications of K. Sasvári this »Strahlenblende« is normal 2H wurtzite. Its chemical composition is on the basis of the analysis as follows:

Zn	61,69 per cent
Fe	4,64
S	33,36
SiO <sub>2</sub>	0,63
	<hr/>
	100,32 per cent

Analysed by Mrs. Eve Klivényi

By courtesy of Mrs. M. Földvári this and the following samples were spectrographically examined in the Laboratory of the State Geological Institute. The »Strahlenblende« contains

in significant traces	Pb	Cu
in traces	Cd	
in weak traces	Mn	

Far more rarely than the latter a black coarsely radial occasionally even 3—5 cm thick »Strahlenblende« occurs at 3675 m in the adit of the

western part of the mineralised region. In the intermediate spaces of the fibrous wurtzite aggregates one can find longitudinal small cavities following the direction of the *c* crystallographic axis, their structure looser and their walls are covered with sphalerite crystals overgrown oriented on the wurtzite fibers. These crystals are mostly polysynthetic spinel-twins, sometimes — more rarely — simple tetrahedrons, the three-fold axis of the crystals runs parallel to the *c* crystallographic axis of the wurtzite threads. Beside these sphalerite crystals having the same colour and being of the same age as wurtzite we find in the small cavities brown transparent octahedral sphalerite crystals not oriented overgrown and tiny pyrite pentagonal dodecahedrons with lustrous planes which formed later.

Moreover pyrite can be found associated with coarsely granular galena, or alone, in the lower concave and upper convex surfaces of the layer of this black »Strahlenblende«. Where the surface is not covered by pyrite and galena the hexagonal boundaries of the wurtzite crystal aggregates are well visible. In thin sections this red brownish transparent anisotropic wurtzite contains far more Fe than the former owing to its dark colour its pleochroism is considerably weaker than could be expected, the extinction of the fibers is parallel. In the case of this wurtzite containing more Fe a part of the substance has already transformed into sphalerite but it has kept a cleavage resembling that of wurtzite thus it is paramorph after wurtzite. It seems of interest that the wurtzite containing more iron transformed partly into sphalerite and not — as stated by *Ehrenberg* — the one containing the smaller amount of iron.

The result of the chemical analysis of the black »Strahlenblende«:

Zn	58,19 per cent
Fe	7,74
S	32,92
SiO <sub>2</sub>	1,20
	<hr/> 100,05 per cent

Analysed by *Mrs. Eve Klivényi*.

#### Demonstrated spectrographically

in significant traces	Cd	Pb	Cu
in traces	Sn		
in weak traces	Mn		

The most interesting wurtzite occurrence was found on the 100th level of the Károly-vein, about 80—90 m from the pit.

In the granular quartz of the vein a brown 1—2,5 cm broad frost-worklike wurtzite band extends over scattered galena patches. Over it there extends a 6—8 cm thick finely granular quartz layer with scattered pyrite and then again a thin finely threaded wurtzite band which goes over into scattered ZnS crystal aggregates and crystals intergrown in quartz. (Fig. 3.) Towards the middle of the ore vein on the side of the sample opening into a small cavity calcite is deposited on the quartz and intergrown into this calcite many crystal bundles, small crystals associated



with little quartz crystals and kaolin occur. As a substance filling up the cavities kaolin plays a considerable role in the mineral associations.

By dissolving the crystals cautiously with dilute HCl black pyramids were obtained. The lower part of the steep pyramids one mm in size are delimited by the larger always slightly convex plane  $000\bar{1}$  showing a greasy lustre. Frequently, as will be described later this plane did not develop. On the top  $0001$  does altogether not occur, or if it does it is small concave and has a dull greasy lustre. The planes of the pyramids are concavely curved and striated in a horizontal direction. The planes give extremely weak reflection series thus they cannot be measured.



Fig. 3. Crystal aggregates of  $\beta'$ -ZnS-3R in quartz. Parallel nicols.  $\times 100$ .

The pyramids are not monocrystals, but mainly tentlike aggregates of small columnar crystals extending in a longitudinal direction. The orientation of the  $c$  crystallographic axis of the small crystals scatters within an  $\pm 5\text{--}7^\circ$  angle. Frequently the interior of the pyramidal crystal aggregate is empty, the middle of the plane  $000\bar{1}$  is hollow. (Fig. 4.) Still more often the single crystals of which the crystal aggregate is built up overgrown one another, their length varies and plane  $000\bar{1}$  does not develop at all, the end of the crystal is broomlike. (Fig. 5.) The crystal aggregate sometimes consists of smaller, steep, pyramidal crystal aggregates too and occasionally of the small crystals described below. According to the examination of K. Sasváry the crystals are  $\beta'$ -ZnS-3R variations.

The crystal aggregates showing the form of a pyramid are 1—3 mm long, in a thin section they show a brownish-yellow colour, they are transparent and anisotropic, their extinction is owing to the radial situation of the small crystals of which they are built up undulating.

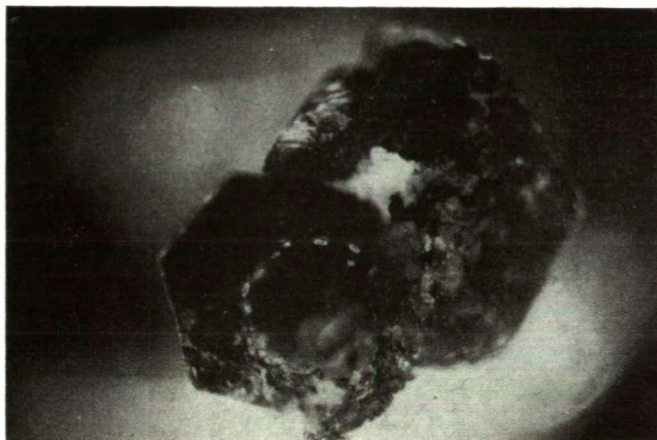


Fig. 4. The hollow  $0001^-$  planes of the pyramidal crystal aggregates of  $\beta'$ -ZnS-3R. Parallel nicols.  $\times 80$ .

Both these crystal aggregates and the »Strahlenblende«s mentioned above fail to show any luminiscence phenomenon which may be the result of their dark colour due to their great Fe content.

The results of analyses carried out on samples of selected pyramidal crystal aggregates are

Zn	61,70 per cent
Fe	5,10
S	33,22
	<hr/>
	100,02 per cent

Analysed by Mrs. Eve Klivényi

#### Demonstrated spectroscopically

in significant traces	Pb
in traces	Cd
in weak traces	Sn

It is striking that in the wurtzite from Gyöngyösoroszi Cd is only contained in traces or even only in weak traces.

The  $\beta'$ -ZnS-3R small crystals building up pyramidal crystal aggregates are 1—1,4 mm long, straw-wine-yellow coloured, transparent and translucent. They vary to a great extent as there are among them 1. fully consisting of  $\beta'$ -ZnS-3R variety showing pronounced anisotropy, 2. the greater part consisting of  $\beta'$ -ZnS-3R to which as oriented intergrowth sphalerite is associated and 3. small crystals principally consisting of sphalerite.



The  $\beta'$ -ZnS-3R crystals are without exception elongated in the direction of the  $c$  crystallographic axis, their dominating crystal shape is the hexagonal prism, the sphalerite always appears in polysynthetic spinel-twin crystals the twin individuals are usually very thin lamellae.

In the simplest case the small crystal has a curved plane and is thin sometimes quite dripstonelike, or a very steep pyramid or slender hexagonal prism. The surface of the dripstonelike ones is unequal and dull, that of the others has an adamantine lustre their colour is light straw-wine-yellow they are entirely anisotrope and their substance is  $\beta'$ -ZnS-3R (Fig. 6.).

Besides simple  $\beta'$ -ZnS-3R crystals other samples showing oriented intergrowth also occur among the crystals the whole substance of which is anisotrope. Thus in the case of the crystal illustrated on Fig. 7. there protrudes out of plane 0001 a frequently-varying combination of prisms and pyramids getting always thinner and from which a steep pyramid with a slightly curved plane taking up the shape of a prism emerges. The small crystal is covered by the thin 0001 plane. On a crystal fragment — Fig. 8. — an oriented intergrowth of a prism-pyramid tapering upwards continually can be seen. At the second crystal type the  $\beta'$ -ZnS-3R intergrows with sphalerite in an oriented manner. This type reminds one of the crystal groups intergrown in an oriented manner produced sublimatively by Lorenz's method described in 1954 by R. Mitchell and A. Corey [4]. Whilst in their case on each of the  $\pm$  tetrahedron planes — also in the case of spinel-twins — a wurtzite prism is overgrown on the crystals from Gyöngyösoroszi always only one  $\beta'$ -ZnS-3R prism may be found the crystallographic axis  $c$  of which runs parallel

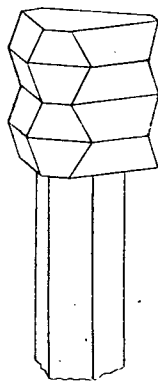


Fig. 9. Drawing of sphalerite spinel-twins oriented grown on the prism of  $\beta'$ -ZnS-3R.

with the threefold axis of the polysynthetic spinel-twin of the sphalerite crystals. (Fig. 9.) This is quasi the »handle« of the whole crystal group oriented intergrown. This »handle« proceeds sometimes on the plane of the tetrahedron covering the polysynthetic sphalerite crystal group, (Fig. 10—11.) even on the photomicrograph prepared under crossed nicols

it is well visible that the anisotropic »handle« goes through the strongly distorted isotropic sphalerite twin crystals. (Fig. 12.) In this case therefore the younger sphalerite has grown oriented onto the  $\beta'$ -ZnS-3R crystal.

The sphalerite parallel grown is always a polysynthetic twin lamellae row flattened in the direction of the threefold axis running parallel to the  $c$  crystallographic axis of the  $\beta'$ -ZnS-3R crystal.

It is known that the common layer in the crystal network of the spinel-twin of the sphalerite shows a wurtzite structure. On some of the small crystals the polysynthetic twin blades are so thin and follow each other so densely that optically the two ZnS varieties cannot be differentiated. It may be that the two varieties vary in very close fine layers, but possibly the anisotropic »handle« goes through the crystal and on this »handle« crystallized the extremely fine lamellar polysynthetic twin aggregate of sphalerite.

On Fig. 13. it seems as if a sphalerite »octahedron« were deposited on the anisotropic »handle«. Also in this case the sphalerite crystal is a polysynthetic twin, one can see the extremely fine twin lamellae, however, one twin individual is far better developed than the other. On this sample too it is well visible that the  $\beta'$ -ZnS-3R prism overgrows the sphalerite. The  $\beta'$ -ZnS-3R crystal showed on Fig. 14. is built up of prism-pyramid-prism and end in polysynthetic twins of sphalerite.

Finally there are crystal aggregates which are predominantly polysynthetic sphalerite twins and almost entirely isotropic only in some points one can see anisotropy shown by a weak extremely narrow layer (Fig. 15—17.).

Further examinations are in progress.

#### SUMMARY

In the subvulcanic epithermal Zn—Pb veins of *Gyöngyösoroszi* all three crystallized varieties of ZnS the  $\alpha$ -ZnS sphalerite, the  $\beta$ -ZnS-2H wurtzite and the  $\beta'$ -ZnS-3R occur one beside the other.

This is the only wurtzite occurrence in Hungary. The substance of the relatively frequently occurring »Strahlenblende« is normal 2H wurtzite. This is the first natural occurrence of the  $\beta'$ -ZnS. I suggest to give this variety the name of *mátraite* as it was first recognised in the veins of *Gyöngyösoroszi* situated in the *Mátra-Mountains*.

All three varieties of ZnS are primary minerals, *mátraite* is separated from acid solutions later than wurtzite at a lower temperature.

The small *mátraite* crystals one tenth of a mm in size are rarely composed completely of *mátraite*, usually they are crystal aggregates formed from the parallel intergrowth of *mátraite* and polysynthetic spinel-twins of sphalerite.

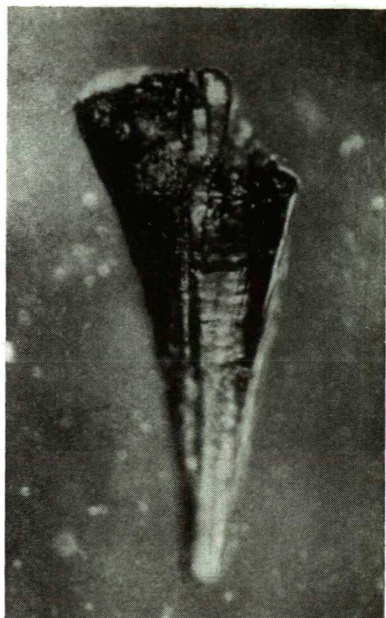


Fig. 5.

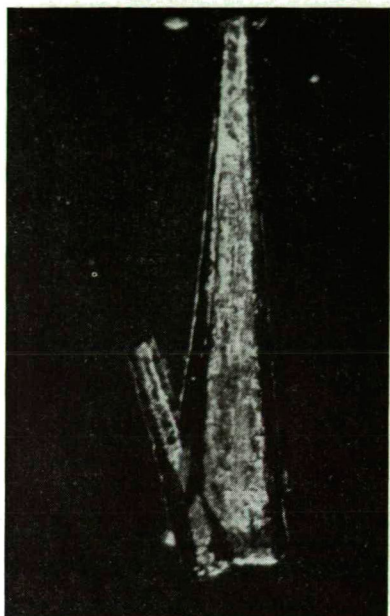


Fig. 6.

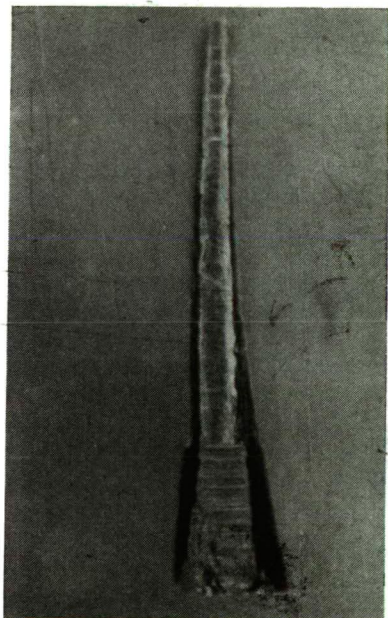


Fig. 7.

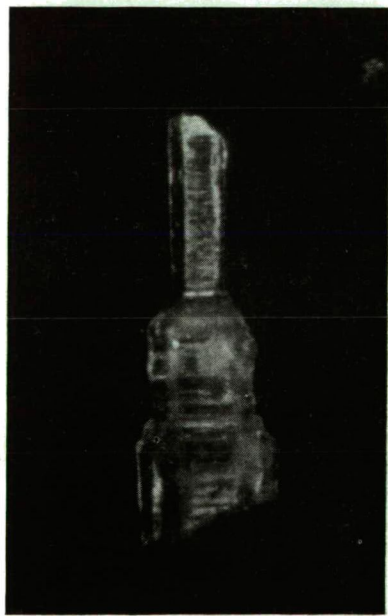
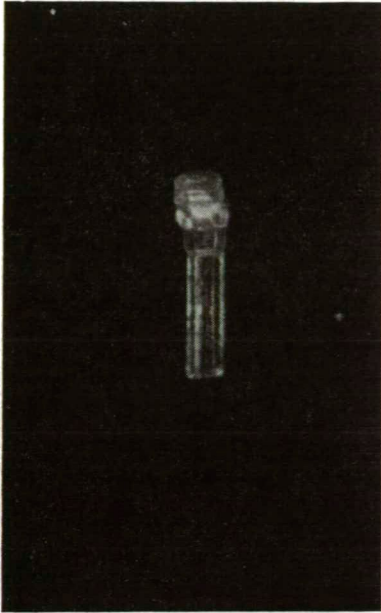
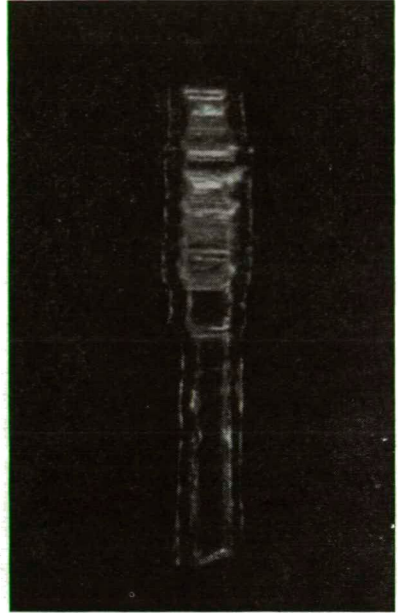


Fig. 8.

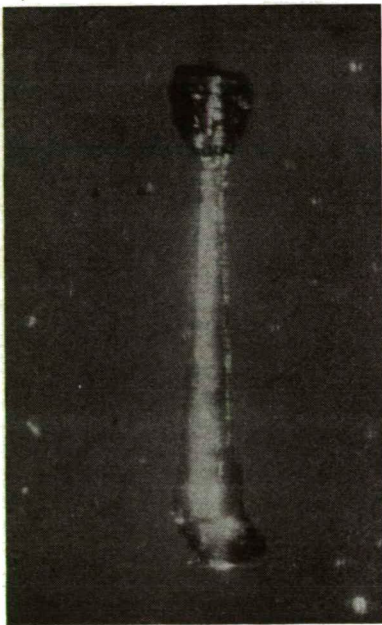
Plate II



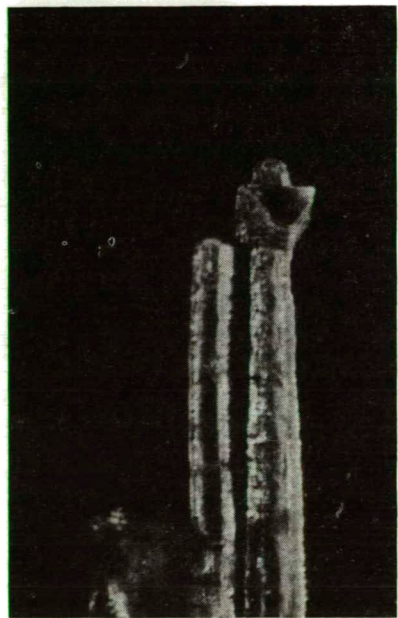
*Fig. 10.*



*Fig. 11.*

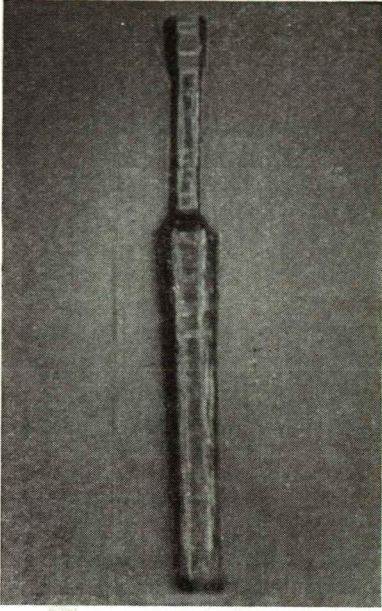


*Fig. 12.*

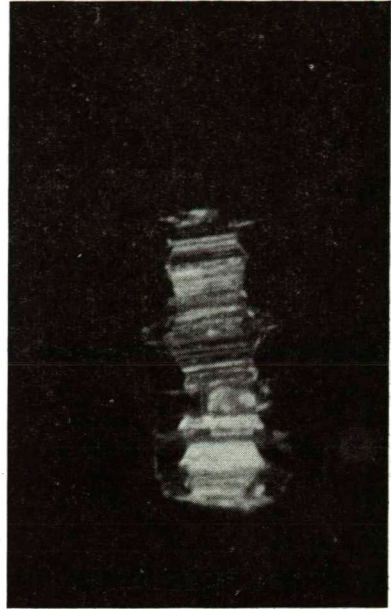


*Fig. 13.*

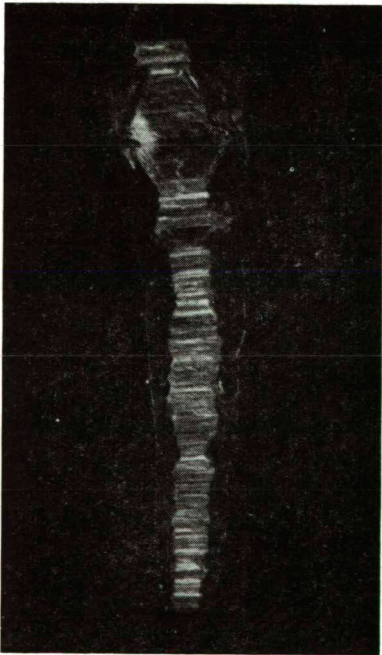




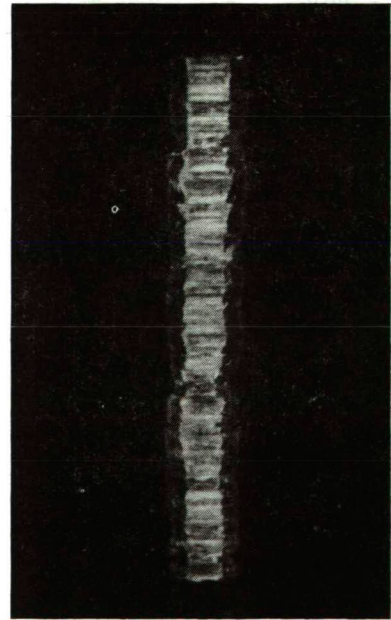
*Fig. 14.*



*Fig. 15.*



*Fig. 16.*



*Fig. 17.*

## REFERENCES

1. Koch, S.: Minerals from Gyöngyösoroszi. Acta Min. Petr. Tom. VII. 1953—54. p. I.
2. Sasvári, K.: ZnS Mineral with ZnS-3R Crystal Structure. Acta Min. Petr. Tom. XI. p. 23. 1958.
3. Buck, C. C. and Strock, L. W.: Trimorphism of zink sulfide. The American Mineralogist p. 40. 1955. p. 192.
4. Mitchel, R. S. and Corey, A. S.: The coalescence of hexagonal and cubic polymorphs... The American Mineralogist vol. 39. 1954. p. 773.

## EXPLANATION OF THE PLATES

### Plate I

- Fig. 5. The broom-like opened end of the pyramidal crystal aggregates. Parallel nicols.  $\times 80$ .
- Fig. 6. Steep and pyramidal columnar crystal of  $\beta'$ -ZnS-3R. Parallel nicols.  $\times 70$ .
- Fig. 7.  $\beta'$ -ZnS-3R crystal. Parallel nicols.  $\times 75$ .
- Fig. 8.  $\beta'$ -ZnS-3R crystal oriented grown on. Parallel nicols.  $\times 150$ .

### Plate II

- Fig. 10. Polysynthetic spinel-twins of sphalerite oriented grown on  $\beta'$ -ZnS-3R crystal. Parallel nicols.  $\times 90$ .
- Fig. 11. Aggregate of sphalerite spinel-twins oriented grown on  $\beta'$ -ZnS-3R crystal. Parallel nicols.  $\times 120$ .
- Fig. 12. Sphalerite crystal deposited on the »handle» of the  $\beta'$ -ZnS-3R. Crossed nicols.  $\times 90$ .
- Fig. 13.  $\beta'$ -ZnS-3R penetrates the aggregate of sphalerite spinel-twins. Parallel nicols.  $\times 80$ .

### Plate III

- Fig. 14. Aggregate of sphalerite spinel-twins on the terminal end of  $\beta'$ -ZnS-3R crystal. Parallel nicols.  $\times 80$ .
- Fig. 15. Aggregate mostly consisting of sphalerite spinel-twins with portion of  $\beta'$ -ZnS-3R crystal. Parallel nicols.  $\times 120$ .
- Fig. 16. Aggregate of sphalerite spinel-twins. Parallel nicols.  $\times 100$ .
- Fig. 17. Aggregate of sphalerite spinel-twins presumably with portion of  $\beta'$ -ZnS-3R. Parallel nicols.  $\times 140$ .

## ZnS MINERAL WITH ZnS-3R CRYSTAL STRUCTURE

By

Dr. KÁLMÁN SASVÁRI

Chemical Central Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Some years ago a new rhombohedral crystal modification of ZnS was found by *Buck* and *Strock* [1] in applying a heat treatment on sphalerite crystal powder in vacuo at temperatures between 600—1100° C. The new modification appeared mixed up with sphalerite and could be identified by the splitting of the reflection (111) of the latter. According to the above authors, the new modification is brought about when at higher temperatures (above 600°C) a greater temperature expansion occurs in the direction of one of the body diagonals of the cubic unit cell of sphalerite than in the other three directions and the cubic symmetry decreases therefore to a rhombohedral one. The close packed atomic planes remain essentially unchanged after the structural transformation, only their distances increase a little and at the same time the atomic distances within the planes decrease to a certain degree. An interpretation for this phenomenon is given by *Buck* and *Strock* in the elongation of the electron distribution of the S atoms in the favoured direction [111] in the temperature interval given above.

Disregarding deformations of a smaller degree the unit cell of the rhombohedral lattice is the rhombohedron which can be drawn into the unit cell of the sphalerite lattice. Since in this three closed-packed atomic planes are present, according to *Buck* and *Strock* this new modification is designated by ZnS—3R.

The hexagonal cell corresponding to this rhombohedral lattice can be given with the axes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  of the cubic cell of sphalerite expressed by the following axes transformations:

$$\begin{aligned}\bar{a}_H &= \frac{1}{2}(-\bar{a}_1 + \bar{a}_2) \\ \bar{b}_H &= \frac{1}{2}(-\bar{a}_2 + \bar{a}_3) \\ \bar{c}_H &= \bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3\end{aligned}\tag{1}$$

On the basis of this, the axis of the hexagonal unit cell calculated from the undistorted sphalerite lattice ( $a_1 = a_2 = a_3 = 5,412 \text{ \AA}$ ) are

$$\begin{aligned}a'_H &= 3,827 \text{ \AA} \\ c'_H &= 9,374 \text{ \AA}\end{aligned}$$

On the other hand, the authors have obtained

$$\begin{aligned}a_H &= 3,82 \text{ \AA} \\c_H &= 9,42 \text{ \AA}\end{aligned}$$

by a rotation x-ray diffraction photograph of a single crystal grown between 800 and 850° C.

According to *Buck* and *Strock*, the ZnS—3R crystal modification occurs above 600° C and remains in this structure up to 1020° C. In the meantime the structure shows a monotonous expansion with temperature in the direction of the axis *c* and a contraction along the axes *a* which lead to a monotonous variation of the axial ratio. This variation is the most rapid between 900 and 1000° C. After cooling, this structure remains in a metastable form even at room temperature and, by a mechanical effect, it is reversed to sphalerite in the same way as wurtzite (ZnS—2H). It is inverted to sphalerite also when cooling occurs very slowly. According to *Buck* and *Strock* the quicker the cooling the greater is the amount of the remaining metastable ZnS—3R and the axes lengths show the best approximations to those which have been convenient at the temperature before cooling. In their samples, sphalerite has been always present on account of the incomplete transformation or reversion, respectively, during cooling. At temperatures above 1020° C ZnS—3R is inverted into wurtzite (ZnS—2H). In the latter case, because of incomplete transformations in the samples, all three ZnS crystal modifications were obtained. The reflexions (003) and (101) of ZnS—3R as well as the reflexion (002) of ZnS—2H appeared superimposed on the reflexion (111) of sphalerite on the x-ray photograph of this material and corresponding to this four peaks emerged from the interference.

*Koch* [2] found yellowish-brown coloured ZnS—crystals embedded in the quartz and calcite of *Gyöngyösoroszi* (Hungary). A considerable part of these are crystal agglomerates grown to hexagonal pyramidal formations (the crystal needles show an inclination about 5—6° to each other), in smaller amounts, however, they form needle-shaped hexagonal prismatic single crystals. According to *Koch* the major part of ZnS is anisotropic. The single crystal needles themselves are isotropic in some sections in the direction of the needle axis, and on the other places anisotropic. The latter sections have to be considered as being crystal modifications different from sphalerite.

Crystal needles about 0,1 mm thick and 1 mm long obtained from *Prof. Koch* have been investigated. The needles showed between crossed nicols a double refraction on their whole length. With two needles the brightening was uniform and of medium intensity along the whole length during rotation. The third needle, however, shows also a section at which, with a sudden transition, a brightening of multiple intensity could be observed.

From oscillation x-ray photographs obtained for the crystal needles and the pyramidal crystal agglomerates we found that, in every case, the crystallographical identity was 9,4 Å in the direction of the axis of the needles, while perpendicularly to this in the direction through the opposite edges it was 3.8 Å. This corresponds to the





*Fig. 1.* Oscillation X-ray photograph of ZnS—3R, axis of oscillation  $c_H$ .

hexagonal cell which could be placed into the sphalerite lattice and has to say that, in their natural occurrence any crystal needles showing anisotropy belong to the ZnS—3R modification, which has been artificially prepared by *Buck* and *Strock*. This was the first case in which it has been possible to identify the ZnS—3R crystal modification in natural occurrence.

After having indexed the x-ray reflexions appearing on the oscillation x-ray diffraction photographs on the basis of the hexagonal cell, these indexes were transformed according to equation (1) into the cubic cell. In this way it could be shown, that there exist many of reflexions which on the basis of the hexagonal indexes do not correspond to rational planes of the cubic cell. Since the hexagonal cell is not a rational one, we cannot expect that all its rational planes should also be rational ones of the cubic cell, but all apparent reflexions must belong to a rational plane of the cubic cell. The previous anomaly is suspended as soon as the sign of the hexagonal index  $l$  will be changed for all reflexions of which the transformation do not lead to rational cubic indexes since then also for these hexagonal indexes the transformation gives rational cubic indexes. The crystal needles are therefore twinned crystals with oppositely directed  $c$  axis.

Considering the external appearance of the x-ray reflexions they are found to show an elongated diffuse ground perpendicularly to the equator and beside this, parallel to the equator and sometimes perpendicularly to it they desintegrate into multiple reflexions which can be particularly well observed in the direction of greater angles. (Fig. 1.) This phenomenon is much better evident on the original film than on the reproduction.

As it was already stated, the crystals show on some spots a medium, on others a strong double refraction with a sudden transition. An interpretation for this may be the presence of pure anisotropic modification at places where the strong double refraction occurs, while at the spots of medium brightenings isotropic and anisotropic portions are alternating. This, however, takes place in form of so small volume elements that only uniform brightenings with less intensity are observable. This follows from the observations of *Koch* [2] too, who was able to detect, between crossed nicols, very strong brightened as well as entirely dark crystal sections with sudden transitions on considerably smaller crystal needles as mentioned above.

In the latter case the conditions of originating or structural transformation, resp., have been such that the crystal was entirely transformed in some spots in one or another direction, in the other section it remained in its previous modification. This kind of transformation was realized for every varying volume element of our somewhat greater crystals investigated by X-rays. ZnS—3R and sphalerite modifications could be found alternately in the crystal and show identical orientation with regard to closely packed planes building up the lattice, since no change in the direction of this close packed planes takes place during transformation. On account of the dilatation in the direction of the axis  $c$  of ZnS—3R and the contraction perpendicularly to it, stresses occur

in the complex crystal. Koch, however, found some very fine crystals with medium double refraction too which probably show an anisotropic core with a sphalerite sheet grown around it. If this crust has grown later, then, beside the above mentioned, also a desorientation of the two crystal modifications has to be assumed to a certain extent. By the joint effect of stress and desorientation the elongated diffuse ground of the reflexions, which apparently sometimes also shows an inclination to follow the direction of the interference rings, may be explained.

The occurrence of sphalerite and ZnS—3R side by side in almost identical direction but with slightly deviating crystallographical axes, referred to the same kinds of unit cells, may also serve as an explanation for the doubling of interferences in the direction parallel to the equator.

In the rhombohedral modification of ZnS—3R the identity perpendicular to the close packed atomic planes is three times as long as the distance of two adjacent close packed atomic planes and therefore the sequence of the atomic planes could only be as ABCABC..., i.e. the same as it is known with the cubic close packing. Thus ZnS—3R may not be regarded as being a lattice with a one-dimensional defective order according to Jagodzinski [3, 4, 5], but on the basis of our present knowledge the appearance of the rhombohedral symmetry has to be considered as being the consequence of the deformation of sulfur atoms according to Buck and Strock. For a more definite decision in this question, our investigations will be continued.

The author wishes to express his thanks to *Professor Alexander Koch* who has drawn his attention to this investigation and who furnished the crystals.

#### SUMMARY

The yellowish-brown ZnS crystal needles grown together with sphalerite in identical orientation belonging to the collection of *Prof. Koch* (Szeged, Hungary) and coming from *Gyöngyösoroszi* (Hungary) are the first natural occurrences of the ZnS—3R crystal modification which has been artificially prepared by *Buck* and *Strock*. In hexagonal prismatic crystal needles two crystal modifications in alternation appear, in most cases always in the same direction bringing about a stress in the macroscopical crystal and causing a diffuse ground at the X-ray reflexions. To explain the appearance of all the reflections on the oscillation photographs one has to suppose a twinning with oppositely directed *c* axis.

#### LITERATURE

1. *Buck, D. C., Strock, L. W.*: Amer. Min. **40**, 192, 1955.
2. *Koch, S.*: Acta min. petr. Tom. XI. 11. 1958.
3. *Jagodzinski, H., Laves, F.*: Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. **28**, 456, 1948.
4. *Jagodzinski, H.*: Acta Cryst. **2**, 201, 208, 298, 1949.
5. *Jagodzinski, H.*: Neues Jb. Mineral., Mh. 209. 1954.



## MANGANESE MINERALS CONTAINED IN THE CLAY-MINERALS OF TOKAJ-HEGYALJA

By J. MEZŐSI and E. KLIVÉNYI

(Mineralogical—Petrographical Institute of the University, Szeged)

### ABSTRACT

In Tokaj-Hegyalja in the vicinity of *Bodrogszegi* and *Füzérradvány* manganese oxide minerals occur as brown spots and patches in the rhyolite-tuffs and rhyolite in the snow white clay minerals — as well as along the cleavage fillings. The substance of these manganese minerals is pyrolusite and psilomelane only in one case, in that of the manganese mineral separating first, it is a mineral association with a low oxidation grade containing  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$  and  $MnO_2$ . The substance of the clay minerals associated with the manganese occurrences consists of kaolinite, halloysite, fireclay in *Bodrogszegi* and in *Füzérradvány* of illite, montmorillonite with a mixed structure. The brown spot contained in the substance with a mixed structure of *Füzérradvány* only contained  $Fe_2O_3$  without any trace of Mn.

It may be assumed that the manganese minerals contained in the clay minerals — such occurrences were so far unknown — i. e. their examination will bring us nearer to the recognition of the circumstances under which the occurrence formed.

Some of the clay mineral occurrences of Tokaj-Hegyalja contain in certain places manganese and iron impurities. Particularly two occurrences are interesting in which the manganese minerals concentrate into layers, coats and spots, respectively. One of these is that of the recently fairly thoroughly investigated occurrence of *Bodrogszegi*, the other is the illite occurrence of the *Koromhegy* of *Füzérradvány*. In both places the impurities are different, which may also shed some light on the circumstances of the formation. The more precise examination of these impurities is not only of interest from a theoretical point of view, but the noxious effect exerted by the manganese impurities in the course of the industrial refinement of the minerals might — if these would be better known — also be eliminated.

The kaolin occurrence of *Bodrogszegi* — discovered in 1931 by *Nemcsik* — is in the *Hosszúmajor* (263 m) lane in the vicinity of the *Poklos* (261.8 m), *Cserjés* and *Cigányhegy* (474.4). *Liffa* [13, 14] reports in 1934 and 1935 about the exploitation of those years partly contained in »dense kaolin« and partly in kaolinized rhyolite tuff. He also mentions

manganese coverings occurring in some places in the vicinity of the pit.

According to *Földvári* [2] kaolin is the filling of a basin 750—250 m in size which runs in north-south direction. The kaolin and the stone-powderlike rhyolite tuff proceed into each other without any transition. In 1937 the mining went on already on 4 levels. On the contact surface of kaolin and andesite a few meters of thick red clay may be found.

*Vitalis* [22] in 1939 describes the situation of that time in detail. The kaolin exploited there was owing to the oozing water in the upper layers yellowish lower down it was pure white. The mine did not produce for finer ceramic industry as the iron content of the raw kaolin is rather high. According to the data of the plant the percentage of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ranges between 2.5—3.5 and the kaolin has burned out into a weak yellow.

*Frits* [6] believes that the basis is formed by Sarmatian rhyolite tuff. It extends to a runway about 200 m long, 30—50 m broad and 25—50 m deep. The borings (90,6 m and 124,5 m) at its north end proved to be barren and proceeded till the end in stone powderlike rhyolite tuffs. The boring situated at the deepest point of the occurrence crossed after 20.2 m to 68,34 m a kaolin layer, below this rhyolite tuff appeared again in the same development as can be found in the northern part of the area.

Mrs. *Földvári* mentions that in Bodrogszegi series of kaolinite-fireclay-halloysite appear. The differentiation was carried out by means of DTA examinations. Namely according to *Grimshaw*, *Keates* and *Hoberts* in the case of the members of the kaolinite-halloysite-fireclay series there is a demonstrable difference in the appearance of the endotherm and exotherm peaks which is detectable on the DTA diagrams.

According to a personal communication of *Frits* in 1958 the material was identified on the basis of X-ray examinations as fireclay.

## EXPERIMENTAL RESULTS

After the fifties the exploitation of the occurrence of Bodrogszegi following the creation of the subadit made quick progress. The latter starts from the mill along the banks of the Bodrog and runs in the stone powderlike rhyolite tuff beside the kaolin. This rhyolite tuff underwent various alterations. Dark rock-making minerals can altogether not be found in it only in some places quartz and feldspar fragments occur. These rocks containing pumice-stone and lapilis are generally fine-grained. The substance emerging from the subadit, as well as that which can be found on the IV. and V. level under exploitation is fairly uniform. Everywhere it is snow-white the only exceptions are of course, the places coloured by manganese and iron. The substance is relatively loose and crumbles easily. Under the microscope with a magnification of 600—700 also only very few mineral fragments can be detected. Both the quartz and the feldspar split easily and are lobate and crumbled whowing that they derive from tuff. In many cases in the feldspar the cleavage can be

well observed, however, twin and zone formation can not be found. In these mineral fragments no changes may be detected, at the most resorption phenomena appear, in some places the quartz crystals contain corrosion, cavities, but it cannot be definitely established if these developed before, or during the kaolinization. Probably they are not far older than the kaolinization. Under the microscope it is striking that small angular, rectangle square formations appear, sometimes they are vermiform appendixlike. They are characterised by the fact that the cleavage direction is always well visible and very often occur perpendicular to the longitudinal axis of the vermiform appendixlike formations (Fig. 1.). The statement that a very good cleavage direction is involved is also shown by the fact that these formations separate easily into



Fig. 1. Appendixlike kaolinit. Crossed nicols  $\times 300$

small square or rectangle parts along the cleavage planes. Considering that these formations which may be identified with kaolinite crumble very easily their formation can only be anticipated as occurring locally and that they are autochtons during or possibly after the diagenesis of the rhyolite tuff. Namely it can be difficultly conceived that they would have survived any transport as under the microscope it may also be observed that a suspension of this substance crumbles if the cover glass is pressed weakly. Ross and Kerr [19] have described similar formations from sandstones. They consider their origin to be autochton.

The DTA examinations show that the substance of the layers under exploitation are almost identical. In the case of each sample at temperatures between  $100\text{--}200^\circ$  smaller or larger endotherm peaks appear. Mostly at  $140^\circ\text{C}$  the second one around  $365^\circ\text{C}$ , whereas the exotherm one can be found at  $940^\circ\text{C}$ . These data are rather in good agreement with the values concerning fireclay contained in the literature. Of the DTA diagrams of these samples only one of the subadit from the fifth layer is shown (Fig. 2).

G. Bidló was so kind as to examine the same substance with X-rays we also express here our gratitude to him for his kind help. The data of the X-ray grams are as follows: 30 kW, 12 mA FeK $\alpha$  without filter Exposed for seven hours. The following values were obtained:

d	I	Minerals
7,3	w	halloysite, fireclay, kaolinite
4,9	vw	illite
4,46	w	halloysite, fireclay, kaolinite, illite
4,18	vw	kaolinite
3,59	w	halloysite, fireclay, kaolinite
3,38	vw	illite, quartz
2,76	vw	?
2,64	w	illite
2,35	w	fireclay, kaolinite
2,01	vw	?
1,693	w	halloysite
1,496	w	halloysite, fireclay, kaolinite, illite
1,293	w	illite
1,242	w	illite

All the lines are fairly broad and blurred showing that the substance has a dominant colloid character. At the evaluation it is generally striking that the very intensive lines are missing.

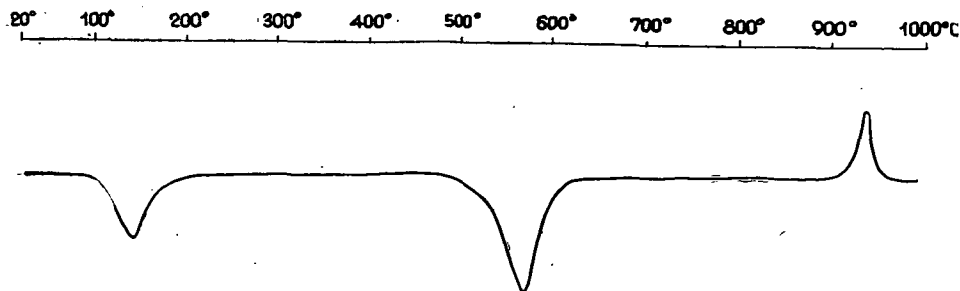


Fig. 2. Thermogram of fireclay (Bodrogszegi)

Hence actually a mineral mixture is involved the thermal changes of which are found at closely the same temperature, therefore, their exact separation and determination cannot be carried out with DTA. Hence, of the kaolin minerals all those which are formed at higher temperature, nakrite and dickite, is lacking. This draws the attention to the fact too that at the formation of this occurrence the influence of hydrothermal solutions — at least of those at higher temperature — did not play an important role, the epigen effect in the course of the diagenesis of the tuff is far more essential. The more significant part of the colloidal substance also supports this.

The reaction of phosphoric acid benzidine of the not contaminated substance [17] proved to be positive and showed a characteristic violet



colour indicating the presence of kaolinite. Kaolinite could also be noted under the microscope.

A recalculation of the chemical analyses which elaborated the material of the I boring of Szegi (the boring localised at the deepest point of the occurrence) shows that the material uniformly contains a very small amount of rock forming mineral). *J. Frits* kindly furnished the analytical data. The amount of orthoclase in the samples taken from various depths of 63—66 is rose suddenly to 15,01 per cent. The albite content is usually 1,05 per cent, exceptionally in the former depth it is 3,67 per cent, the anorthite content amounts to 0,83—1,11 per cent whilst in the depth mentioned above it is 2,50 per cent. Similarly the quartz content also ranges between 4,68—9,84 per cent but for the already known depth where it is 19,56 per cent. Obviously the depth of 63—66 m is a slightly altered rhyolite tuff.

It seems therefore, probable that the altered tuff was already originally finely granular and that the change was fairly uniform in the whole occurrence situated among the andezites. The alkalies must have quickly been washed out and removed, because else owing to the alkaline environment and the high pH value montmorillonite ought to have been formed, as well which cannot even be found in traces. Whereas in other kaolinized and bentonitised areas the liberated silicic acid can everywhere be demonstrated, in the place of this occurrence and in its direct vicinity it cannot be found in large amounts in the north and north-western areas, however, where considerable quartzit covers have been formed, it may be observed.

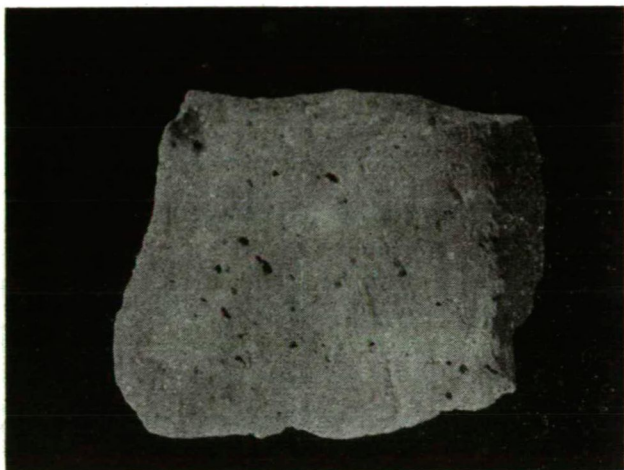
The associated iron must not have played a significant role at the kaolinization considering that both the alkalis and the alkali earth metals appear only in quite insignificant amounts and the aluminum does not either show an important value [1, 18].

Chemically analysed the FeO content of the averages does not exceed 0,3 per cent, and usually fluctuates only around 0,17 per cent. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content is usually the tenfold.

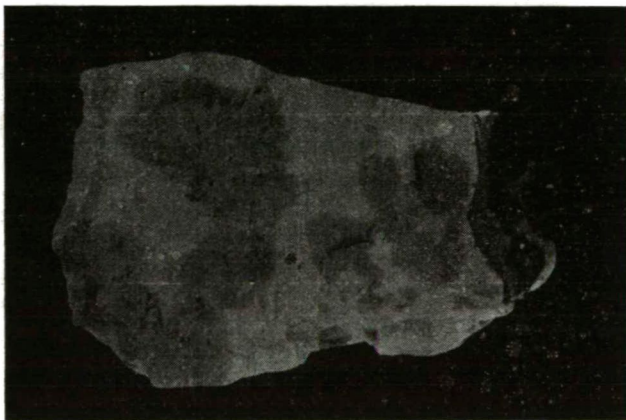
The MnO content is at the most 0,05 per cent. In some places the amount of manganese is more abundant. This phenomenon can be found in three different appearances. One of these types is in the area of the former office on the IV. level. The manganese appears in small dots. The distribution is completely irregular (Fig. 3). Sometimes an irregular brownish spot begins to develop around the dots. In the case of the other type big brown patches appear which are sometimes 8—10 cm in size (Fig. 4). The spots are entirely irregular as concerns their appearance no system whatever can be detected. Such an occurrence is frequent on the V. level. Occasionally in the middle of these patches small black dots can be observed. The whole spot is a clearly visible stain derived from both the iron and manganese. On the IV. level a third type occurs too which is wadlike and appears in the narrow cleavages of the siderocks. In view of the fact that according to the chemical analyses in the average substance manganese does not play a very dominating role and is usually only present in small amounts this local

abundancy may render possible the drawing of conclusions relating to the circumstances of the formation.

The DTA curves of these samples can be interpreted as follows. The diagram of the sample taken from the dotted part does not show an essential change as regards the pure substance. This is due to the fact that even if the dots are separatly prepared the percentage ratio of the



*Fig. 3. Manganese minerals in small dots*



*Fig. 4. Manganese minerals in brown patches*

manganese oxide components is very low and this small amount cannot be evaluated with DTA. Between the spotted part and the not contaminated one direct adjacent already an essential difference could be seen which is illustrated by the position of the exotherm peak. Whereas, in the case of the pure part a properly developed exotherm peak appeared

at 950° C, in the diagram of the patched part the exotherm peak appeared, at a far lower temperature at about 900° C and was far flatter too. This may be attributed to the fact that the iron and manganese contained in the substance shifts the exotherm peak towards a lower temperature, at the same time the manganese oxides in this area show an endotherm peak which can compensate the height of the exotherm peak. This is still more striking if we look at the DTA diagram of the wadlike part where only traces of the exotherm peak are visible (Fig. 5).

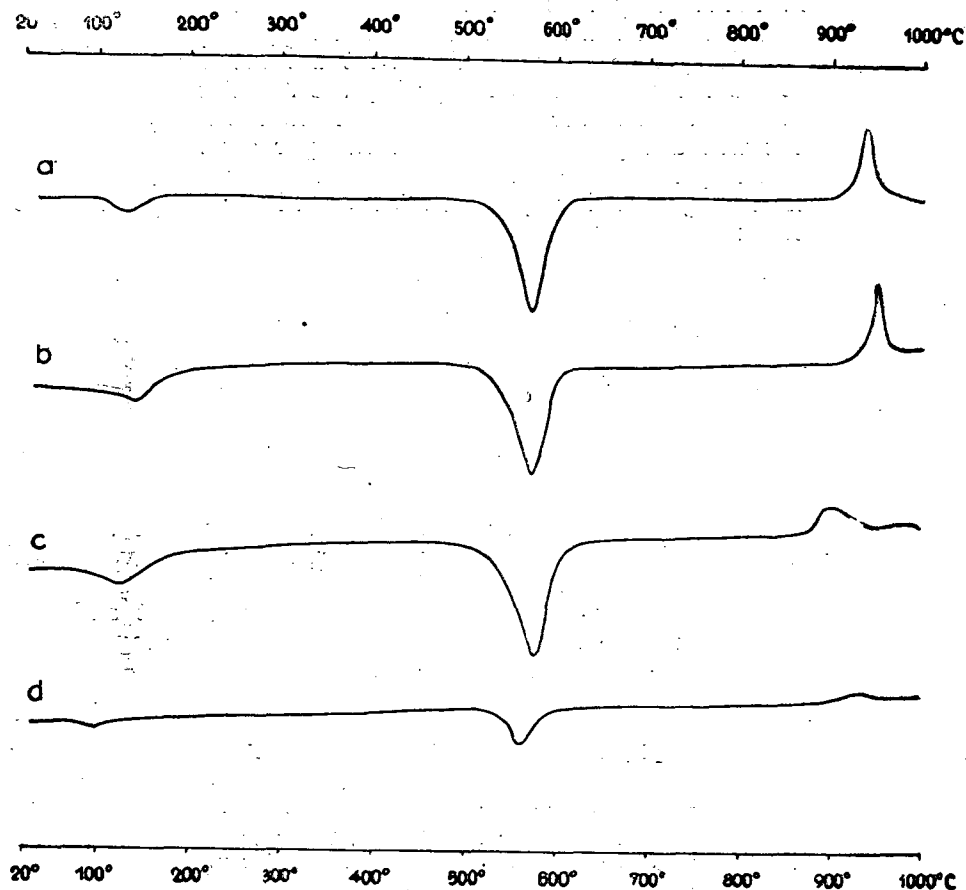


Fig. 5. Thermograms of substance contained manganese minerals (Bodrogszegi) A. manganese in small dots B. clayminerals of the material contains manganese minerals in brown patches C. manganese minerals in brown patches D. wadlike manganese minerals

In the above minerals the endotherm peak ranging between 500—600° C does not change essentially as pyrolusite has in this temperature range an endotherm peak coinciding with the endotherm peak of the kaolin minerals,

(It was not always possible to demonstrate with DTA the mineral association corresponding to the analytically obtained composition of the manganese minerals ( $\text{MnO}_2$ -psilomelane). This is due to the fact that the substance prepared by us contained mostly 10—15 per cent of ore and in such cases the DTA method was no more sensitive enough.)

All three types of manganese mineral occurrences of Bodrogszegi were examined in detail; the dotted type (1) from the IV. level the spotted one (2) from the V. level and the wadlike substance (3) from the IV. level. Considering that these occurrences were found in thin layers and small amounts we did not succeed in preparing substance containing exclusively manganese minerals. At the recalculation of the analyses therefore the components composing the silicates derived from the kaolinized part were never taken into account, the manganese and oxygen content was always recalculated to 100 per cent. The analyses of the part relatively abundant in manganese — without recalculation — furnished concerning the  $\text{MnO}$ , active »O« and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content the following results:

Samples	MnO %	»O« %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %
1.	4,29	0,46	6,00
2.	8,87	1,95	3,50
3.	59,38	12,46	5,88

Other components were not calculated as from the boring material of this region a complete chemical analysis was available, and we only proposed to examine the manganese enrichments. Among the values of these examinations the  $\text{MnO}$  and O content as the components of the manganese oxide minerals were recalculated to 100 per cent and the mineral composition of the samples was determined according to the method of *Grasselly—Klivényi*. Accordingly:

Samples	Pyrolusite	Psilomelane
Bodrogszegi IV. level	Manganese mineral association of a low oxidation degree, containing 24 per cent $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . The remaining part consists of $\text{MnO}_2$ and $\text{MnO}$ . The quantitative distribution could as yet not be established.	
V. level	57 per cent	47 per cent
IV. level, the area of the former mine office	64 per cent	36 per cent

(Among the cations which may occur in the psilomelane the amount of barium corresponding to the mean Ba content of the psilomelane could be demonstrated in the samples.)

All three types are situated very near to one another, not influentially they can be found at distances of 40—50 m. Hence the question arises to what in such a relatively small area the quite varying forms of appearance of manganese is due to.

Whereas the wadlike substance occurs exclusively in cleavages the other two types can always be found in kaolin. Hence, the difference between the substance of type I. and II. is still more striking. Presumably the dots formed at the accumulation of the tuff, i. e. earlier, whilst the spotted appearance would represent a later state owing to the oxidation of these dots. The larger water content of the kaolin may have the greater extension of the patches possible, furthermore, the fact that this whole occurrence is relatively near the surface, where owing to the water of the rainfall a larger amount of underground water is contained in the surface layers, must be taken into account too. The fact that around the dots smaller or larger brown patches may sometimes be observed, i. e. that in the spotted type in some places in the middle of the spots small dots may be found also seems to support this assumption.

The observation that there is an essential difference between the oxidation grade of type 1 and 2 seems also to support this. Of the three types sample 1 represents the lowest grade of oxidation. Considering that the circumstances only render oxidation possible and reductive circumstances should not be taken into account type 1 as it is a substance with a lower grade of oxidation must in any case be considered to represent an earlier state.

This enrichment of manganese minerals is not a general phenomenon but only a local one. These forms of appearances seem to point to the fact that these dots — a manganese mineral association — of lower grade of oxidation got mixed up with the tuff fragments when the tuffs formed. The enrichment of manganese was rendered possible by the separation of the manganese released from the dark rock forming minerals owing to the crumbling of the andezite rocks in the vicinity. According to the analyses the dotted type contains the largest amount of iron and the least the natural was type. A rational interpretation for the difference between the iron content of the dotted and spotted type cannot be given, in fact the latter contains far less iron. Neither its solutions nor the pH conditions afford as yet an explanation for this fact. In the vicinity of Füzeradvány under the ridge of the Emberkő running from north to south was initiated the exploitation of the mine at the beginning of the XIX. century. According to *Földvári* both the eastern and western side represent an area disturbed by faultages. The kaolin lenses are situated in the loose layer group of rhyolite tuff between the top and bedrock quartzit.

According to *Liffa* [15] the adit opened up on the western side of the Emberkő proceeded to the end in dead rock. On the Koromhegy the kaolin is nearer to the surface.

*Frits* [5] describes in detail the formations of the Koromhegy. Concerning the bedrock the opinions are different. Some authors *Liffa*,

*Schréter* [20] and *Frits* assume that under the hydroquartzit of the bedrock rhyolite can be found, others *Földvári* [3], and *Szebenyi* [21] believe that rhyolite tuffs are involved. *Maegdefrau* and *Hofmann* (16) examined some substance of these lenses and termed them »micalike clay minerals«. The occurrence above mentioned represents the purest one of this type. Accordingly this substance was put into the market as illite. The lenses extend almost in a north west, south-south east direction.

The recent exploitations contain already far less of this pure hydro-mica the mixed structure occurs more frequently. Hence the DTA curve of the substance from the mines of the Koromhegy demonstrated this structure well, i. e. in this case the frequent phenomenon that montmorillonite layers were deposited between the illite layers is involved too. On the basis of the DTA it seems as if a mechanical mixture of

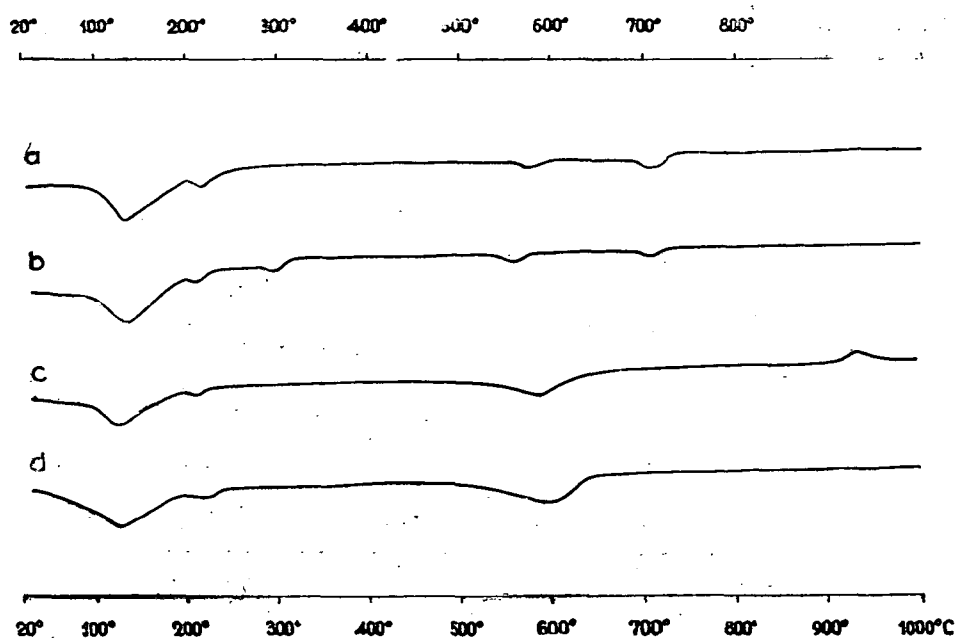


Fig. 6. Thermograms of substances contains manganese minerals (Füzérradvány) A. clay minerals (Koromhegy) B. crystallized manganese minerals (Koromhegy) C. clay minerals (mine Bora) D. substance with brown patches caused by ferric oxide

illite and montmorillonite is represented (Fig. 6). Actually, however, a mixed structure is involved, which is also proved by the X-ray examinations. Namelly, according to the examinations carried out at the Mineralogical-Petrographical and Geochemical Institute of the Charles Uni-

versity of Prague the substance of the mines of Koromhegy have a mixed structure. As the X-ray examinations also only demonstrate this structure if at least 10 per cent of montmorillonite is contained in the substance a larger amount of montmorillonite content must be taken into account. The DTA examinations also illustrate that beside the illite fairly large amounts of montmorillonite layers are interdeposited. The DTA curve of the more recently exploited mine of Bora is completely identical.

In the last 10 years entirely the same substance was found in the lenses, the only difference being that the interdeposited amount of montmorillonite sometimes varied. This is also supported by the fact that according to the chemical analysis the content of  $K_2O$  of I class substance from the 19/b adit is only 2,35 per cent) and  $CaO$  (2,93 per cent) content is fairly high which on the other hand points to the presence of montmorillonite. This may be the reason that on the basis of the values of the chemical analyses exact conclusions relating to the amount of illite could not be drawn.

The DTA curve also illustrate well the double initial endotherm peak of montmorillonite, which is a characteristic property of calcium montmorillonite. The endotherm peak appearing between  $500-600^{\circ}C$  is due to the illite, whereas around  $700^{\circ}C$  the peak characterising montmorillonite appears. The exotherm peak appearing between  $900-1000^{\circ}C$  is usually missing.

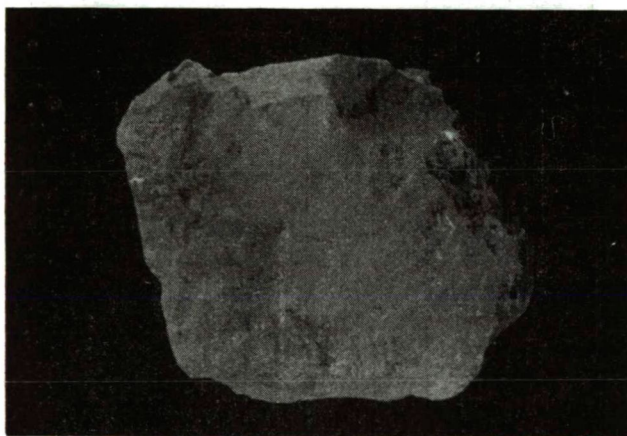
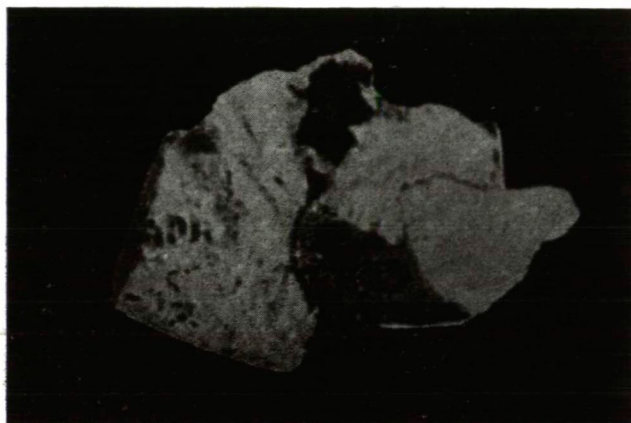


Fig. 7. Brown patches caused by ferric oxide

In these substances with a mixed structure, that originating from the mine of Bora shows in some places a yellowish-brown- and reddish-brown colour (Fig. 7). This colour appears quite capriciously. In the part of the mine earlier exploited along the thin fissures crystallized manganese minerals separate in the snow white substance (1) (Fig. 8), sometimes this mineral association consisting of manganese minerals appears in the snow white substance (1) (Fig. 9).



To compare them with the substance of Bodrogszegi they were also examined in detail. At the chemical analyses also in this case the



*Fig. 8.* Crystallized manganese minerals as thin coatings



*Fig. 9.* Dendritlike manganese minerals

silicate part was disregarded. The results of the selected manganese part were as follows:

Samples	MnO	»O«	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. Füzérradvány Koromhegy	15,61	3,10	3,18
2. „	5,08	1,04	11,40
3. Füzérradvány and Bora mine	—	—	2,17



Calculated according to these data the composition of the manganese minerals was the following:

Samples	Pyrolusite	Psilomelane
1. Füzérradvány, Koromhegy	23,5 per cent	76,5 per cent
2. " " "	30,0 per cent	70,0 per cent
3. " " Bora mine	—	—

Whereas on the occurrence of Bodrogszegi the brown spots always contained a significant amount of manganese or manganese minerals, respectively, the brown spotted substance from the mine of Bora is free of manganese minerals and the colour is exclusively due to the ferric ion.

The question arises why manganese is entirely missing in this substance. It may be interpreted by the fact that the exploitation of the mine of Bora is relatively near the surface and the iron solutions oozing may easily dye the pure white substance. It may also be possible that at the crumbling when the iron and manganese separate from each other the impurity brought about by the oozed ferrous solution produces the manganese free spots occurring in the clay minerals.

The presence or absence of manganese oxides in the clay minerals as well as the difference in their composition is in close correlation with the origin of the clay minerals. However, the exact and detailed exploration of this correlation can only be given after the local examination of numerous samples. So far only few samples were available, but we hope that in the future we shall be able to supplement this lack.

#### REFERENCES

1. Folk, R. L.: The alternation of feldspar and its products as studied in the laboratory. Amer. Journal of Science. Vol. 425. No. 6. 1947.
2. Földvári, Aladár: Sima, Erdőbénye és Szegilong között 1937. évben végzett kaolinkutatásról. Földtani Intézet Évi Jelentése. 1936—38.
3. Földvári, Aladár: Szakvélemény a Füzérradvány melletti kaolínbányáról. Manuscript. 1938.
4. Földvári—Vogl, Mária: The role of differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. Acta Geologica. Tom. V. Fasc. 1. 1958.
5. Frits, József: Füzérradvány koromhegyi kaolín előfordulás bányaföldtani viszonyai. Manuscript. 1950.
6. Frits, József: Évi jelentés az 1933. évi szegilongi kaolinkutatásról. Manuscript. 1954.
7. Grasselly, Gyula: Remarks on the Determination of the Composition of  $MnO_2$ — $Mn_2O_3$ — $Mn_3O_4$  Systems. Acta Min. Petr. Tom. IX. Szeged. 1956.
8. Grasselly, Gy., Klivényi, E.: Concerning the Thermal Properties of the Manganese oxides of Higher Valencies. Acta Min. Petr. Tom. IX. Szeged. 1956.
9. Grasselly, Gy., Klivényi, E.: Method for the determination of the mineral composition of sedimentary manganese oxide ores on the basis of their thermal properties. Acta Min. Petr. Tom. X. Szeged. 1957.
10. Grim, R. E.: Clay Mineralogy. 1953.
11. Grofcsik, János: A kerámia elméleti alapja. 1956.

12. Jasmund, K.: Die silicatischen Tonminerale. 1955.
13. Liffa, Aurél: Szegi-longi kaolin előfordulásról. Kézirat. 1934.
14. Liffa, Aurél: Előzetes jelentés a kaolin és tűzállóanyag előfordulásokról 1935-ik évben végzett geológiai megvizsgálásáról. Kézirat. 1938.
15. Liffa, Aurél: Kaolin és tűzállóanyag előfordulások. Földtani Intézet Évi Jelentése. 1933—35. III.
16. Maegdefrau, E. und Hofmann, U.: Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen. Zeitschr. f. Krist. Bd. 98. 1938. vbgkqj vbgkqj
17. Mezösi, József: The Determination of Kaolinities Based on Colour. Reactions. Acta Min. Petr. Tom. IX. Szeged. 1956.
18. Noll, W.: Mineralbildung in System  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Neues Jahrbuch für Min. Geol. und Palent. Abh. 70. Beilage-Band Abt. A. 1936.
19. Ross, C. S. and P. F. Kerr: The Kaolin minerals U. S. Geol. Survey Profess. Paper. 165. E. 1931.
20. Schréter, Zoltán: Füzérradvány környékének hidrogeológiai viszonyai. Földtani Intézet Évi Jelentése. 1936—38. 3.
21. Szebenyi, Lajos: A tokaji hegységi kaolin keletkezésének kérdéséhez. Földtani Közlöny. 1951.
22. Vitális, Sándor: Jelentés a szegi kaolin előfordulásáról. Manuscript. 1939.

## QUARZKRISTALLE AUS DEM GUTINGEBIRGE

von L. TOKODY

Min-petr. Abteilung d. Ung. Nationalmuseums

Auf den Erzgängen des Gutingebirges ist der Quarz in schönen Kristallen zu finden. Aber eine ausführliche Bearbeitung der morphologischen Eigenschaften dieser Kristalle fehlt noch, so dass wir bloss sehr wenige Daten über sie besitzen.

Von *Felsőbánya* (Baia Sprie) habe ich nach dem Japaner Zwillingsgesetz entstandene, an ihren beiden Enden ausgebildete Quarzkristalle beschrieben [1, 2], von den Quarzkristallen aus *Kapnikbánya* aber Wachstumsformen geschildert, und ihre Entstehung zu verdeutlichen gesucht [1].

Im folgenden berichte ich über die Ergebnisse der Untersuchungen, die ich an Quarzkristalle mit bemerkenswerter Entwicklung von den Erzgängen in *Kapnikbánya* und *Felsőbánya* angestellt habe.

### QUARZ VON KAPNIKBÁNYA

Im Hohlraum eines im Oktober 1956 bedauerlicherweise vernichteten quarzigen Gangstückes der Mineralogischen Abteilung des Ungarischen Nationalmuseums sass eine bemerkenswerte Quarzkristallgruppe. Diese Kristallgruppe bestand aus drei Quarzkristallen. Die Länge des grössten Kristalls betrug 0,75 cm, seine grösste Dicke 0,2 cm. An diesen Kristall schloss sich der zweite an; er war 0,5 cm lang und 0,15 cm dick. Der dritte Kristall war ein an den zweiten gewachsenes Bruchstück, ohne Terminalflächen.

Wesentlich sind der erste und der zweite Kristall. Auf den ersten Blick scheinen sie Zwillinge nach Japaner Gesetz zu sein, die Hauptachsen schliessen einen Winkel von nahezu  $90^\circ$  ein. Die näheren Untersuchungen haben aber ergeben, dass die Verwachsung keine gesetzmässige ist, da sie weder den Erfordernissen des Japaner Gesetzes ( $c:c = 84^\circ 33'$ ), noch denen eines anderen Zwillingsgesetzes mit nichtparalleler Hauptachse entspricht. Das Anwachsen des dritten Kristalls an den zweiten ist völlig willkürlich.

Am ersten und zweiten Kristall sind drei Kristallformen zu beobachten:  $m(10\bar{1}0)$ ,  $r(10\bar{1}1)$  und  $z(01\bar{1}1)$ . Beide Kristalle sind Zepterquarz.

Ihre Tracht ist infolge der Fortwachsung der Kristallformen turmartig. Beim ersten Kristall ist der untere Teil am breitesten; dieser wird von den gleich breiten Flächen der Formen  $r$  und  $z$  abgeschlossen. Dann folgen wieder  $m$ -Flächen, worauf sich wieder die schmalen  $r$ - und  $z$ -Flächen entwickeln; nach diesen erscheinen  $m$ -Flächen. Auf diesen sitzt der alle drei Formen aufweisende »Zepter«-Teil, mit  $r$ - und  $z$ -Flächen unten und oben.

Der zweite Kristall ist einfacher. Am Ende der aus  $m$ -Flächen bestehenden Säule war der abschliessende »Zepter«-Teil zu sehen.

Der dritte Kristall war — wie erwähnt — ein Bruchstück; an ihm kamen bloss die  $m$ -Flächen vor.

Eine besondere Merkwürdigkeit der Kristallgruppe waren die weiteren Verwachsungen, die man am zweiten Kristall beobachten konnte. An das alle drei Kristallformen aufweisende Ende des Kristalls waren

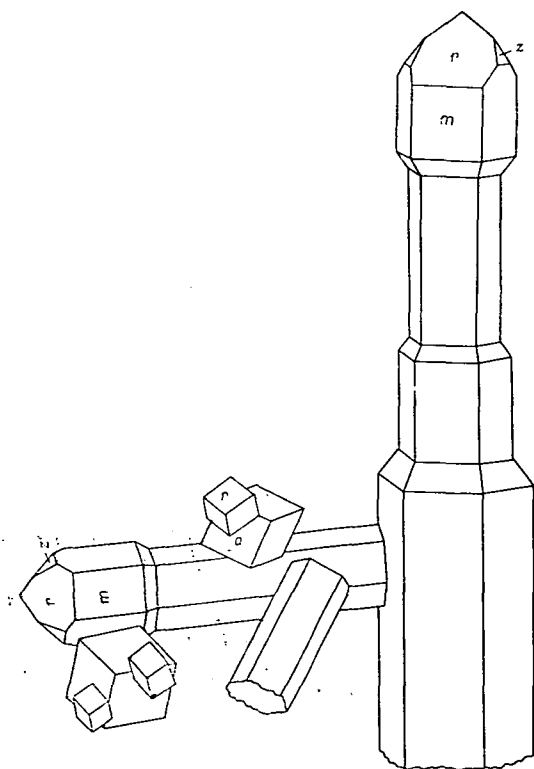


Abb. 1.

bläuliche Fluorithexaeder und auf diese weingelbe Dolomit-Siderit (?) Rhomboeder gewachsen (Abb. 1.).

Die Verwachsung von Quarz und Fluorit ist eine bekannte Erscheinung. Die Eigenart der Verwachsung ist von Breithaupt erkannt [3], dann

von *Mügge* genau bestimmt worden [4]. Sie haben festgestellt: die Quarzkristalle wachsen auf den Fluorit, u. zw. meistens regellos, manchmal aber auch gesetzmässig; die Gesetzmässigkeit besteht dann darin, dass die Hexaederflächen des Fluorits parallel zu den Rhomboederflächen des Quarzes liegen. Nach den ausführlichen Untersuchungen von *Kalb* sind die Flächen  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(11\bar{2}1)$  der auf die Hexaederfläche des Fluorits gewachsenen Quarzkristalle parallel zur Fläche  $(100)$  des Fluorits. Wo diese Gesetzmässigkeit nicht zur Geltung kommt, stehen die Verwachsungsflächen des Fluorits den oben angeführten Flächen nahe und gehören gewöhnlich zu einer der wichtigen Zonen des Quarzes [5].

Die Erscheinung, dass Fluoritkristalle auf den Quarz gewachsen sind, wird im Schrifttum nicht erwähnt. An den Kristallen von *Kapnikbánya* hätte ich die Gesetzmässigkeit des Verwachsens ohne Beschädigung der Kristalle nicht feststellen können.

An dem auf Quarz gewachsenen Fluorit erschienen bloss die Hexaederflächen. Der hexaedrische Typ des Fluorits ist nach *Kalb* [6] der mineralogenetisch jüngste Typ und erscheint zumeist auf den epithermalen Fluorit-Baryterzlagerstätten.

Die Verwachsung von Fluorit und Dolomit ist ebenfalls keine häufige Erscheinung. Nach den eingehenden Untersuchungen von *Obenauer* lässt sich Dolomit bloss an den Fluoritkristallen hexaedrischen Typs beobachten. Auf oktaedrischen und rhombendodekaedrischen Fluorit gewachsene Dolomitkristalle hat er in seinem reichen Untersuchungsmaterial nicht gefunden [7]. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen *Obenaus* sind in *Kapnikbánya* die winzigen Dolomit- (Siderit?)- Kriställchen auf die Fluorithexaeder gewachsen. Vor dem Brand der Mineralogischen Abteilung (1956.) waren meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Es war zweifelhaft, ob auf den Fluorit eigentlich Dolomit- oder Sideritkriställchen gewachsen waren.

Da das einzige Exemplar der Vernichtung verfallen ist, lässt sich die Frage heute nicht mehr entscheiden. Die Feststellungen *Obenaus* über den auf Fluorit gewachsenen Siderit sind im wesentlichen die gleichen wie die über den Dolomit. Nach der genaueren Fassung von *Vultée* [8]: Bei Fluorit-Sideritverwachsung  $(111) [110] \parallel \text{Siderit } (0001) [11\bar{2}0]$ .

#### QUARZ VON FELSÖBÁNYA

Als *Josef Loy* aus Budapest vernahm, dass die Mineralogisch-Petrographische Abteilung des Ungarischen Nationalmuseums durch Feuer zerstört wurde, schenkte er der Abteilung einige Mineralien. Darunter befindet sich ein Stück von *Felsőbánya*, an dem Chalkopyrit, Pyrit und Quarz zu erkennen sind. Der Chalkopyrit ist derb ausgebildet. Der Pyrit — als jüngere Ausscheidung — erscheint derb und in hexaedrischen Kristallen; seine Kristalle sind stellenweise auf den Quarz gewachsen.

Das merkwürdigste Glied der Mineralassoziation ist der Quarz. Seine Ausbildung verdient Beachtung, da an ihm die Form  $c$   $(0001)$  mit grossen

Flächen vorkommt. Die farblosen Quarzkristalle sind 2—3 mm lang, 0,5—0,75 mm dick. Es wurden die folgenden Kristallformen beobachtet:

c (0001)	z (0111)
m (1010)	s (1121)
r (1011)	

Über die Eigenschaften dieser Formen ist das Folgende zu erwähnen. Die bedeutendste Kristallform ist c (0001). Sie trat mit gerieften Flächen auf. Die Riefung läuft entweder zur Kristallkante (1010):(0001) oder zu (1120):(0001) parallel. Die Flächen (0001) sind bei den meisten Kristallen gross, sie erscheinen aber auch als schmale Streifen. Die Flächen von m (1010) sind stets horizontal gerieft. Die Formen r (1011) und z (0111) haben sich mit Flächen gleicher oder verschiedener Grösse entwickelt. Die an den jetzt untersuchten Kristallen seltene Form s (1121) ist mit spiegelglänzenden kleinen Flächen ausgebildet.

Einige Winkelwerte:\*

	gemessen	berechnet
c : r = 0001 : 1011 =	52°11'	51°47'
: m = : 1010 =	89°57'	90°
r : m = 1011 : 1010 =	38°04'	38°13'
: z = : 0111 =	46°34'	46°16'
z : m = 0111 : 1010 =	66°32'	66°55'
s : m = 1121 : 1010 =	37°50'	37°58'
: z = : 0111 =	28°32'	28°54'

An der untersuchten Mineralstufe finden sich reichlich Kristalle mit den Flächen c (0001). An einem Teil dieser Kristalle ist die Basis vorherrschend ausgebildet. An solchen Kristallen haben sich die  $\pm$  Grundrhomboeder nur mit schmalen Flächen entwickelt. Terminalfläche ist die stark geriefte (c 0001). Auf den vorherrschend ausgebildeten Basisflächen ist die Riefung stets zur Kristallkante (1120):(0001) parallel (Abb. 2.).

Im untersuchten Material kam auch ein Kristall vor, dessen Terminalflächen die  $\pm$  Grundrhomboeder sind; unter diesen erschien (1011) mit grösseren Flächen als (0111). Die Fläche c (0001) hat sich in der Zone (1010):(1011) entwickelt, stumpft aber nicht die Ecke des Kristalls ab, sondern ist zwischen den Flächenwiederholungen von (1010) und (1011) streifenförmig ausgebildet (Abb. 3.). In diesem Fall ist die Riefung der Fläche (0001) parallel zur Kristallkante (1010):(1011).

\* Die goniometrischen Messungen habe ich im Mineralogisch-Geologischen Institut der Kossuth Lajos Universität zu Debrecen mit der freundlichen Erlaubnis des Herrn Professor Dr. Aladár Földvári ausgeführt. Ich spreche auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Das Auftreten von  $c(0001)$  am Quarz zählt zu den grössten Seltenheiten. Der Atlas der Krystallformen von V. Goldschmidt bringt nur wenige solche Krystallzeichnungen, wo  $c(0001)$  zu beobachten ist. Die Ausbildung der Kristalle von *Felsőbánya* ist nahezu identisch mit deren von *Lake George* (Warren Cty. N. Y.) (55. Taf. Fig. 21.) und (ohne näheren Fundort) mit deren von Brasilien (63. Taf. Fig. 150. und 67. Taf. Fig. 231.).

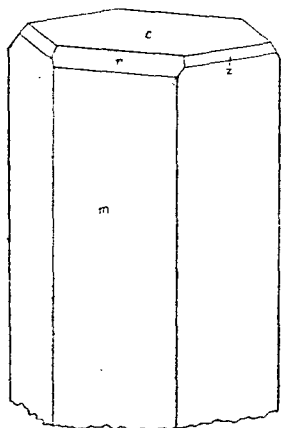


Abb. 2.

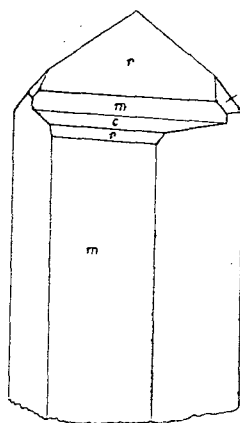


Abb. 3.

Nach *Ramdohr* [9] kommt  $c(0001)$  an den Quarzkristallen von *Ruby Mts.* (Choffee Co., Colorado) häufig vor.

*Lehmann* [10] beobachtete die Form  $c(0001)$  an den mit *Tridymit*, *Magnetit* und *Hämatit* vorkommenden Quarzkristallen von *Hannebacher Ley*, und zwar an  $\alpha$ -Quarzkristallen mit den Formen  $(1010)$ ,  $(1011)$ ; und  $(2021)$ ; nach *Kalb* [11] sind es aber wahrscheinlicher  $\beta$ -Quarze und dürfen wir die Basisflächen bloss als Zufallsergebnis ansehen.

Die Beziehungen zwischen der Kristallstruktur und der äusseren Morphologie des Quarzes wurden von *Niggli* [12] eingehend untersucht. Er befasste sich ausführlich mit den morphologischen und strukturellen Eigenschaften der Form  $(0001)$ . Er stellte fest, dass die Form  $(0001)$  nie als glatte und glänzende Wachstumsfläche beobachtet worden ist (p. 295.). Sie gehört samt der Form  $\pm (1011)$  in drei Zonen (p. 301.).  $(1120)$  und  $(0001)$  liegen senkrecht auf die wichtigsten Gittergeraden und bleiben darum weg (p. 305.). Es werden im weiteren die Ebenenserien und die Bildungsverhältnisse von  $(0001)$  geschildert (p. 306. Fig. 7.). Nicht die Belastungsverhältnisse der Netzebenen sind wichtig, sondern die Belastungsverhältnisse der Gittergeraden (p. 308.). Die Basis ist eine rasch wachsende Fläche, darum erscheint sie mit keinen grossen Flächen (p. 310.), ihr Fehlen ist aber gerechtfertigt, denn die äussere Morphologie hängt nicht nur von der Kristallstruktur ab, sondern auch von der Struktur der den Kristall aufbauenden Komplexmolekeln (p. 302.). Die Darstellungen *Niggli*s beziehen sich auf den  $\alpha$ -Quarz. Der unterhalb  $575^\circ$  sich bildende trigonale Quarz ist nur wenig verschieden (p. 310.).

An den Rhomboederflächen der hier untersuchten Quarzkristalle von *Felsőbánya* treten keine Vizinalerscheinungen auf. *Kalb* [13] stellte auf Grund der Vizinalerscheinungen, die er an den Rhomboederflächen des  $\beta$ -Quarzes beobachtet hatte, einen älteren und einen jüngeren minerogenetischen Typ fest. In Ermangelungen von Vizinalerscheinungen an den Flächen  $\pm$  (10 $\bar{1}$ 1) der oben besprochenen *Felsőbánya*er Quarzkristalle gibt über das Alterverhältnis die Feststellung von *Kalb* Bescheid: wenn man ausser den Hauptformen (10 $\bar{1}$ 1), (0111) und (10 $\bar{1}$ 0) auch noch die Formen  $x$  und  $s$  berücksichtigt, »so kann man im allgemeinen sagen, dass  $x$  ohne oder mit  $s$  hauptsächlich bei alten Quarzen vorkommt und die jüngsten Quarzen ohne  $x$  und  $s$  ausgebildet sind«. In Sinne dieses Satzes gehört der Quarz von *Felsőbánya* zu den jüngeren Quarzen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung der von zwei Fundorten der Gutin-Gebirge — von *Kapnikbánya* und *Felsőbánya* — stammenden Quarzkristalle hat neue Angaben gegeben.

Die Kristallgruppe von *Kapnikbánya* steht aus dem Zusammenwachsen von drei Kristallindividuen. Die ersten und zweiten Kristallindividuen schienen japanische Zwillinge zu sein, aber sie waren keine Zwilling-Kristalle. Der dritte Kristall ist beliebig zu dem Anderen gewachsen. Das erste und das zweite Individuum ist ein Zepterquarz. Merkwürdig sind die auf den zweiten Kristall gewachsenen hellvioletten Fluorit Hexaederkristalle, und auf diesen die weingelben Rhomboeder aus Siderit (?). Bisher war auf Quarz gewachsene Fluorit unbekannt.

Auf dem Quarz von *Felsőbánya* kommen die Formen  $c$  (0001),  $m$  (10 $\bar{1}$ 0),  $z$  (10 $\bar{1}$ 1) und  $s$  (11 $\bar{2}$ 1) vor. Das Interessante der Kristalle ist die zur herrschenden Form entwickelte  $c$  (0001), welche Form sich bei manchen Kristallen nur als Wiederholungsfläche streifenförmig entwickelt hat. Die  $c$  (0001) als herrschende Form bei Quarz ist die grösste Seltenheit.

#### SCHRIFTTUM

1. *Tokody, L.*: Kristálytani vizsgálatok magyarországi kvarcokon. (Krist. Unters. einiger ungarischen Quarzkristalle.) — Mat. és term. tud. ért. 55. 1937. 985—1004.
2. *Tokody, L.*: Quarz von *Felsőbánya* (—Baia Sprie—) Zeitschr. f. Krist. (A) 99. 1938. 56—60.
3. *Breithaupt, A.*: Vollständiges Handbuch d. Mineralogie. — III. Bd. 1847. 673.
4. *Mügge, O.*: Die regelmässigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art. — N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd 16. 1903. 351.
5. *Kalb, G.*: Zwei Fälle gesetzmässiger Verwachsung verschiedenartiger Minerale. — Centralbl. f. Min. 1916. 202—206. (Gesetzmässige Verwachsung von Quarz mit Flusspat. 202—204.)
6. *Kalb, G.—Koch, L.*: Die Kristalltracht des Flusspates und Bleiglanzes in minerogenetischen Betrachtung. — Centralbl. f. Min. Abt. A. 1929. 308—313.
7. *Obenauer, K.*: Zur Tracht u. Paragenese des Flusspates. — N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 66. Abt. A. 1932. 89—119.



8. *von Vultée, J.*: Die orientierten Verwachsungen der Mineralien. — Fortschr. d. Min. 29. u. 30. Heft 2. 1952. 297—378.
9. *Ramdohr, P.*: Klockmann's Lehrbuch d. Mineralogie. 14. Aufl. Stuttgart, 1954. 415.
10. *Lehmann, J.*: Die pyrogenen Quarze in den Laven des Niederrheins. — Verh. nat. Ver. d. Rheinl. 34. 1877. 203—206.
11. *Kalb, G.*: Beiträge zur Kristallmorphologie des Quarzes. II. Zur Kristallmorphologie des Quarzes. (Hochquarzes) — Zeitschr. f. Krist. (A). 86. 1953. 453—465.
12. *Niggli, P.*: Beziehungen zwischen Struktur und äusserer Morphologie am Quarz. — Zeitschr. f. Krist. 63. 1926. 295—311.
13. *Kalb, G.*: Beiträge zur Morphologie des Quarzes. I. Die Vizinalerscheinungen des Quarzes und ihre Bedeutung für die Erkennung der Zwillingsdurchwachsungen nach dem Dauphinéer und Brasilianer Gesetz. — Zeitschr. f. Krist. 86. 1933. 439—452.



## ERFAHRUNGEN ÜBER DIE HAGERMAN-METHODE

von T. UNGÁR

Planungsbüro von Szeged

In Ungarn wurden mehrere Versuche angestellt die Brauchbarkeit der Methode von *Hagerman* über die Korngestalt Untersuchung zu entscheiden. *Végh S.* hat mit dieser Methode Sand-Sedimente aus dem Helvet und Tortonen vom Gebiet Süd-Ungarns, *Hidas* und *Váralja* untersucht. *Kriván P.* hat die Ergebnisse der *Hagerman*-Methode mit den Ergebnissen anderer Sediment-petrographischen Untersuchungen, — so mit Sieb-Analyse nach *Miháلتz u. Ungár* — verglichen. Er hat als Material das von dem 954 m tiefen artesischen Bohren in Szeged (»Anna Brunne«) gegebene Muster benützt. Der Author hat die bei der Ausführung der Methode entstehenden Fehlermöglichkeiten und aus dem Grundsinn der Methode ausgehend die Möglichkeit der geologischen Anwendung geprüft. In Folgenden wollen wir die Ergebnisse dieser und unserer eigenen Untersuchungen zusammenfassen.

Die Prüfung der Korngestalt nach der Methode von *Hagerman*, — wie es bekannt ist —, begründet sich auf der Messung der Länge und Breite der Quarz-Körner. Die Auswertung der Ergebnisse geschieht so, dass in einem Koordinatensystem auf der Abszisse die Länge der Körner ( $l$ ), auf der Ordinate das Verhältnis der Breite zur Länge ( $b/l$ ) dargestellt wird. Die Projektionspunkte befinden sich an einem — mehr- oder weniger — begrenzten Gebiet. Die Gestalt des durch die Zusammenbindung der äusseren Punkte hergestellten *Hagerman*-Feldes ist nach dem Author der Methode auf die Entstehung der Sandsorten, teilweise auf das Abrasions-Gebiet, charakteristisch.

Die Methode ist einfach, so zu sagen ohne subjektiven Fehlern, sie gehört zwischen den Methoden für die Korngestalt-Messungen zu diesen, die an Zeit mittelmässige Ansprüche haben, so ist das Interesse an der Methode verständlich.

In Verbindung der *Ausführung* sind folgende Bemerkungen zu erwähnen:

1. Die Methode stellt die *eindeutig* messbare Länge der Quarzkörner in Verhältnis mit der, von der Lage am Objekt-Tisch abhängigen, und deshalb gelegentlicher Breite. Die Unsicherheit der Breitemessung ist also die erste Fehlerquelle der Methode. Es scheint wahrscheinlich zu sein, dass die Körner mit ihrer grössten Querschnittlichen Fläche parallel

am Objekt-Tisch des Mikroskops liegen, und das erfolgt ein grösseres  $b/l$  Wert, als es in der Wirklichkeit gibt.

2. Bei der Länge- und Breitemessung der Körner wird das letzte Zehntel an der Okularskale durch Schätzen festgestellt. Der da begangene Fehler verursacht in dem  $b/l$  Wert grösseren Körner kleineren Fehler, als in demselben der Kleineren. Andererseits wegen der begrenzten Tiefenschärfe des Mikroskops sind oft nicht alle Stellen der Kontur der Körner gleichzeitig genau scharf zu sehen. Die daraus ergebenden Fehler verursachen eine wahrscheinlich kleine Verzerrung der Ergebnisse.

3. Es erschwert die eindeutige Auswertung der Ergebnisse, dass die Methode keine Bedingungen in der Beziehung des Feststellens von *Hagerman*-Feld bzw. der Weise auf welcher die äusseren Punkte zu verbinden sind, enthält [3]. Abb. 1. stellt ein *Hagerman*-Diagramm von Sanddüne dar, wo die äusseren Punkte auf verschiedener Weise verbunden sind.

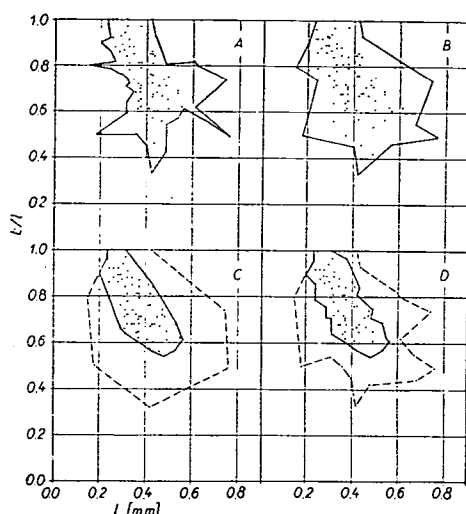


Abb. 1. Die Veränderung des *Hagerman*-Feldes mit der Veränderung der äusseren Punkte bei Sanddünen von Hódmezővásárhely (Südost-Ungarn)

Auf der Zeichnung A haben wir das Abflauen der äusseren Punkte in Zickzack gefolgt. Auf der Zeichnung B haben wir die äusseren Punkte mit grösseren Auslassungen zusammengebunden. Bei der Bereitung der *Hagerman*-Diagrame ist es in der Sitte das innere, mit grösserer Punktdichte und das äussere, Messpunkte nicht so dicht enthaltende Gebiet ab zu grenzen. In Beziehung dieser Abgrenzung gibt auch keine einheitliche Methode. Die Zeichnung C wurde mit der Bedingung gemacht, dass die Grenze des Gebietes mit grösserer Punktdichte dort sein soll, wo auf das  $0.1 \text{ b} \times 0.1 \text{ l}$  Gebiet noch wenigstens drei Projektionspunkte kommen, und die begrenzenden Polygone keine hineinspringende Winkel enthalten. Die Abgrenzung des Gebietes mit grösserer und kleinerer Punktdichte wurde auf der Zeichnung D mit der vorherigen Bedingungen

bereitet, und das Zeichnen des Grenzenpolygons so, dass überall die nächsten Punkte miteinander verbunden wurden.

An Abb. 1. ist zu sehen, dass die Gestalt des *Hagerman*-Feldes von der Weise, auf welcher die äussersten Punkte zusammengeknüpft sind, in grossem Masse abhängt. Es ist wichtig, denn nach dem Author der Methode und nach denen, die sie verwenden, ist die Abstammung des Sandes aus der Gestalt des Grenzenpolygons zu entscheiden. So haltet man bei Flusswassersand den spitzigen, bei Flugsand den abgerundeten Rand des Verteilungsgebietes charakteristisch.

4. Bei den ungarischen Messungen hat *Végh S.* [13] 100—120, *Kriván P.* [4] 150 Körner je einem Muster benützt. Diese Tatsache weist darauf, dass in Zahl der untersuchenden Körner kein einheitlicher Standpunkt gibt. In *unseren* Untersuchungen haben wir die Zahl der Körner, — die zu zählen sind — auf folgender weise festgestellt. Bei drei Sandmuster haben wir in, bis 100 ablaufenden Kornmessung nach jeder Beendigung einer 20-er Gruppe den Mittelwert von  $l$  und  $b/l$  Werten ausgerechnet, und auf Fig. 2. haben wir nach dem Abschliessen einer 20-er Gruppe das *Hagerman*-Feld gezeichnet.

Tafel 1.

Fundort und Abstammung des Sandmusters	Zahl der gemessenen Körner	Mittelwert der Körner-Länge	Mittelwert des Verhältnisses Länge/Breite
Hódmezővásárhely, Dünensand	20	0.372	0.738
	40	0.388	0.739
	60	0.385	0.742
	80	0.392	0.738
	100	0.371	0.744
Ferencszállás Maros-Sand	20	0.248	0.756
	40	0.279	0.736
	60	0.286	0.727
	80	0.296	0.735
	100	0.300	0.748
Soltvadkert Flugsand	20	0.224	0.814
	40	0.143	0.779
	60	0.198	0.759
	80	0.193	0.767
	100	0.191	0.779

Die Ergebnisse wurden auf Tafel 1. und Abb. 2. dargestellt. Es ist feststellbar, dass in den Mittelwerten von  $l$  und  $b/l$  Werte nach der Messung von 60 Körner keine wesentliche Änderung mehr eintritt, das *Hagerman-Feld* verbreitet sich aber in grösserem oder kleinerem Masse mit der weiteren Vermehrung des Kornzahles.

5. Die horizontale Verbreiterung des *Hagerman*-Feldes und in dem die Zerteilung der Punkte hängt von der Zusammensetzung der Körner ab. Es ist möglich die Verteilungskurve der Körner von den Projektions-

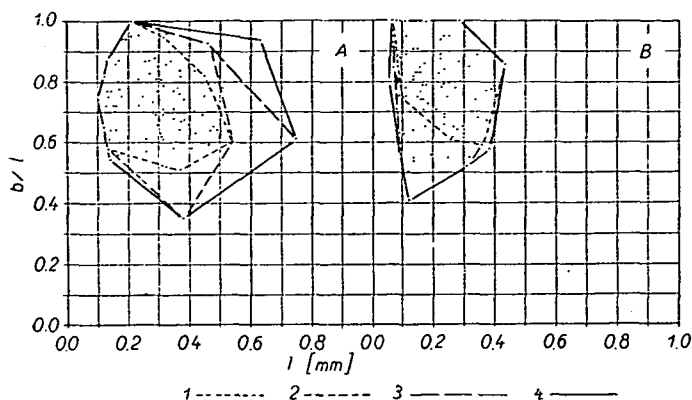


Abb. 2. Die Veränderung des *Hagerman*-Feldes mit der Veränderung des  
Zahles der gemessenen Körner  
Zeichnung A: Maros-Sand, Zeichnung B: Flugsand von Soltvadkert  
Das *Hagerman*-Feld nach der Messung von 1: 20, 2: 40, 3: 60, 4: 100 Körner

punkten nach *Hagerman* zu konstruieren. Nach *Kriván* geschieht das auf folgender Weise: er bildet die  $b$  Werte auf der Abszisse, die dazu gehörenden Stück-Zahlen bzw. die Menge in Prozent auf der Ordinate ab. Damit die Zahl der untersuchbaren Körner relative gering ist, die Verteilungskurve zeigt eine grosse Streuung, woran wir — nach seiner Meinung — mit dem Zeichnen einer Umhüllungskurve helfen können. Diese Ausgleichung ist nicht präzise, denn sie beachtet nur die Maxime der Kurven. Es bietet sich als eine bessere Methode die von Mass der Kurvenabgleichung abhängige Verbreiterung der Korngrösse-Klassen an.

Die von uns angebotene Ausgleichungsmethode wird an Abb. 3. dargestellt. Das nach den  $b$  Werten konstruierte *Hagerman*-Diagramm wird auf der Zeichnung 1. im Falle des Sandes von Maros, auf der Zeichnung 2. im Falle von Flugsand (Soltvadkert) dargestellt. Damit die Körner beim Sieben nach ihrem Mass der Breite ( $b$ ) in Klassen geteilt werden, der Wert  $b$  kann mit dem Korndurchmesser ( $d$  mm  $\emptyset$ ) — welches man beim Sieben feststellen kann — identisch genommen werden. Der Unterschied zwischen den Korngrösse-Grenzen ist bei den Säulediagrammen der A. 2. und B. 2. Zeichnungen 0,025 mm. Die Zeichnung A. 3. und B. 3. wurde mit einem Abstand der Korngrösse von 0,05 mm bereitet, das Diagramm ist mehr ausgeglichen als das Vorherige. Das Säulediagramm der Zeichnung A. 4. und B. 4. — mit einem Abstand der Korngrösse von 0,1 mm — ist schon vollkommen ausgeglichen. Leider bei dieser Methode entsteht auch eine Möglichkeit eines anderen Fehlers, die besteht darin, dass eine »übertriebene Ausleitung« entsteht in deren Folge auch die wesentlichen Wellen des Diagramms (Nebenmaxime) geglättet werden.

Die Kurven mit dem Zeichen  $l$  sind am Grunde der Säulediagramme — A. 4. und B. 4. — gezeichnete Häufigkeitskurven. Dazu ist möglich die Cumulative Kurve zu konstruieren. (Kurven 2). Die so, am Grunde des Kornzahles entstandene Cumulativ-Kurve unterscheidet sich von der, die Verteilung des Gewichtsprozentes darstellenden Kurve (Kurven

3). Es ist ein grosser Fehler der *Hagerman*-Felder, — aber noch eher der Kornverteilungskurven, die von denen gekonstruiert sind, — dass sie die Kornverteilung nicht am Grunde des Gewichtsprozentes, sondern am Grunde des Kornzahles darstellen, jedoch unsere alle Kentnisse, — die sich auf die Verbindung der Kornverteilung und der Entstehungs-

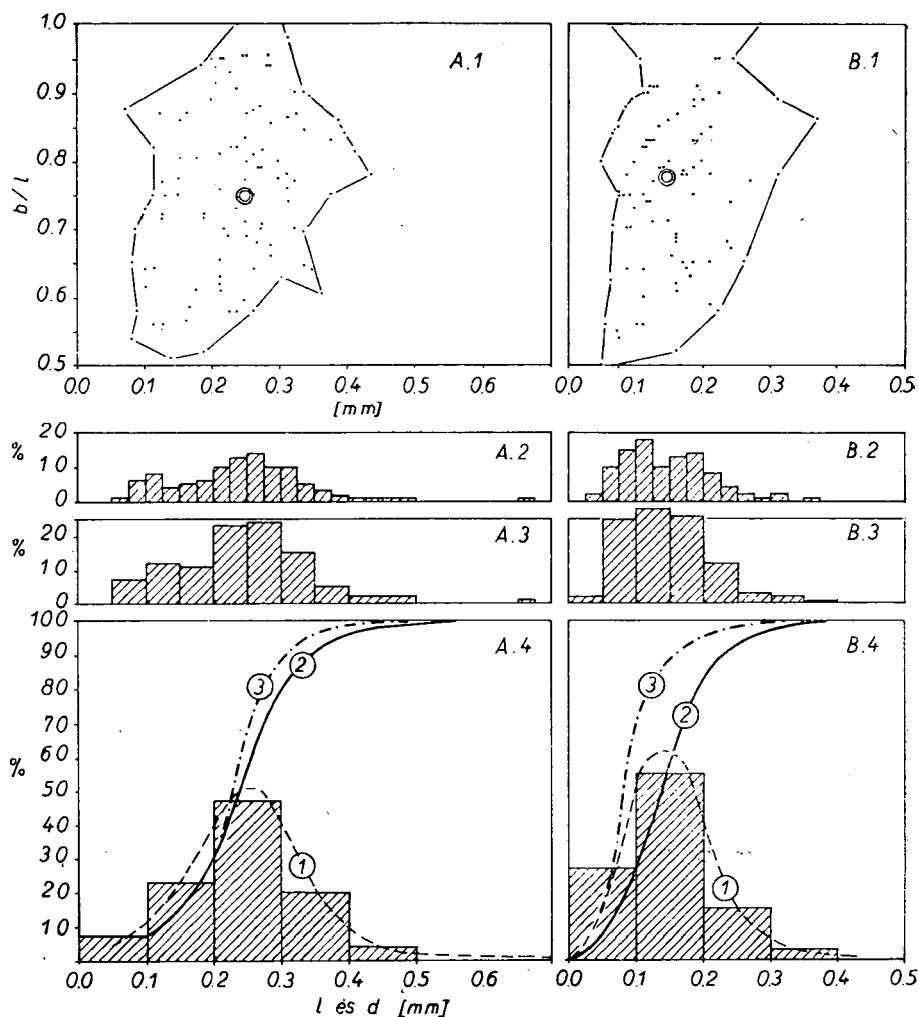


Abb. 3. Die Konstruktion der Kornverteilungskurve am Grunde der Angaben *Hagerman*

A Zeichnung: Sand von Maros, B Zeichnung: Flugsand von Soltvadkert;

A. 1. und B. 1. *Hagerman*-Felder; A. 2. und B. 2. Zeichnungen: Korngrösse-Häufigkeit-Kurven mit dem Korngrösse-Abstand von 0.025 mm, A. 3. und B. 3. 0.05 mm, A. 4. und B. 4. 0.1 mm. 1.: Häufigkeits-Kurven, 2: Cumulativ-Kurven am Grunde des Kornzahles, 3: Cumulativ-Kurven am Grunde des Gewichtsprozentes.



bedingungen beziehen, — so zu sagen ausschliesslich zu den auf dem Gewichtsprozent begründeten Kurven geknüpft sind. Es ist auch das unvorteilhaft, dass die Korndurchmesser-Achse der von den *Hagerman*-Angaben konstruierten Verteilungskurven nicht logarithmische Einteilung hat, obwohl wir bei der Auswertung der Verteilungskurven die logarithmische Einteilung gewöhnt haben. Die Bestrebung die Kornzusammensetzung aus den Angaben nach *Hagerman* zu konstruieren, hat sowieso nur eine theoretische Bedeutung. Es steht nicht dafür auch dann es zu berichten, wenn die Messungen der Korngestalt schon fertig sind. Die Bestimmung der Korngrösse-Häufigkeit beansprucht mehr Zeit auch von fertigen Messangaben, als wenn vom original Material Siebenanalyse gemacht wird. Deren Pünktlichkeit ist mit dem Vorherigen — wegen der auf mehrtausendfacher Menge begründeten Bestimmung — nicht zu vergleichen.

Die durchschnittliche Korngrösse möchte durch den aus *Hagerman*-Angaben gerechneten  $b$ -Mittelwert, die Klassifizierung durch die horizontale Verbreitung des Diagrams charakterisiert werden. So eine Untersuchung hat *Kriván* [4] durchgeführt. Er hat auf der Sandmuster des Tiefbohrens in Szeged die horizontale Verbreitung des *Hagerman* Diagrams gemessen und er hat das mit dem Klassifizierungswert — der mit Siebenanalyse bestimmt wurde — verglichen. Diese letzteren wurden mit dem Formel  $\sqrt{D_{75}/D_{25}}$  gerechnet, wo  $D_{75}$  das Durchmesser der Körner ist, wo die gesamte Menge von denen kleineren Körnern 75 %,  $D_{25}$  dasselbe, deren Menge von denen kleineren Körnern 25 % ausbildet. Er hat zwischen der horizontalen Verbreitung des *Hagerman*-Feldes und zwischen dem Klassifizierungswert keinen eindeutlichen Zusammenhang gefunden, das hat er auf das zurückgeleitet, dass die *Hagerman* Methode viel statistischer ist, als die Siebenanalyse.

Die Bemerkungen in der Beziehung des *Grundprinzips* der Methode sind die Folgenden:

1. Die Korngestalt der clastischen Sedimente — wie es bekannt ist — ist aus zwei Gesichtspunkte charakterisierbar.

a) Es ist möglich die *grosse Form* der Körner zu beschreiben, das heisst: die Körner sind aus dem Gesichtspunkt ihrer Verbreitung, Ausdehnung oder Gedrungenheit zu charakterisieren. Diese Unterscheidung bezieht sich auf die drei Hauptmassen der Körner und bei der Beschreibung aus diesem Gesichtspunkt sind gedrungene, Tafel-, Platten-, Säulen-, Nadel-förmige Gestalte zu unterscheiden.

b) Es ist möglich die *oberflächliche Ausbildung* der Körner der Grad, in welchem Mass die Oberfläche gegliedert ist, zu charakterisieren. Im Zusammenhang mit dieser Eigenschaft sind die Zeichen: eckig, scharfkörnig, abgetragen und abgerundet zu benutzen.

In diesem System der Korngrösse-Untersuchungen gehört die *Hagerman* Methode zu diesen, welche die Körner aus dem Gesichtspunkt der *Gedrungenheit* charakterisieren, und das begrenzt gleich ihre Möglichkeiten.

Schon bei der Untersuchung der oberflächlichen Flugsandsorten von Duna—Tisza Gebiet, und bei der Untersuchung der rezenten Geschieben der Tiefebene haben wir festgestellt, [5, 6, 7] dass auf die Abstammung

des Flugsandes und auf die Entfernung der Transportation in der ersten Reihe nicht die grossen Gestalte der Körner sondern ihre oberflächliche Ausbildung (nach *Miháltz: das Mikrorelief*) charakteristisch ist. Dasselbe beweisen unsere — aus den Ergebnissen der Abtragungs-Versuche von *Thiel* ausgehende — Messungen. *Thiel* hat aus verschiedenen Mineralien durch Zerbrechen hergestellte Kornhäufe im Drehtrommel abgetragen. Nach unseren Korngestalt-Messungen, — die wir auf den von ihm mitgeteilten Photos durchgeführt haben — das verhältnis zwischen Breite und Länge, ( $b/l$ ) hat bei durch Zerbrechen hergestellten Quarz einen Wert von  $b/l = 0,56$ , nach 40 tägigen Abtragung  $b/l = 0,64$  aufgenommen. Also die Veränderung auf der grossen Form der Körner ist nur untergeordnet, aber die Veränderung auf den Kornoberflächen — im Folge der Abtragung der Spitzen — ist auffallend. Noch mehr charakteristisch sind die Ergebnisse der Messungen, die am Apatit — welches kleinere Härte hat — durchgeführt sind. Bei der durch Zerbrechen hergestellten Muster war  $b/l = 0,64$ , und dieser Wert steigerte sich nach 40 tägigen Abtragung auf 0,69. Die Körner gehörten grösstenteils in der Korngestalt-Gradation — die mit *Miháltz* gemeinsam mitgeteilt wurde — in die I. Stufe (Stufe der eckigen, splitterigen Körner). Die Veränderung des  $b/l$  Wertes ist sehr gering, obwohl die Oberfläche der Körner sich im Folge der Abtragung in grossem Mass verändert hat.

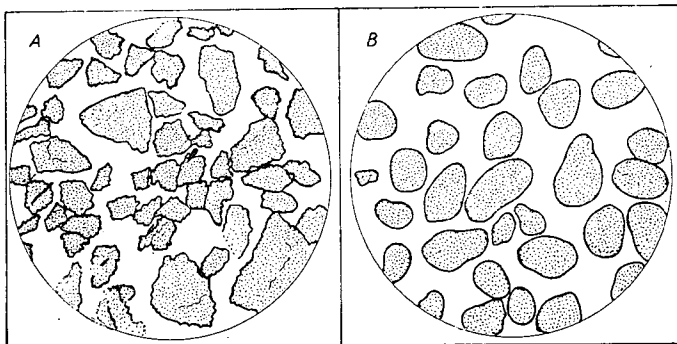


Abb. 4. Gestalt von Apatit-Körner  
A. Zeichnung: nach Zerbrechen; B. Zeichnung: nach 40 Tägiger  
Abtragung im Drehtrommel  
(Zeichnung nach Photo vom Thiel)

Dessen Grund müssen wir in dem suchen, dass bei der Abtragung des Kornes zuerst die am besten hervorragenden Spitzen und Kanten abgestumpft werden, nachher werden die Flächen der Körner mit ihrer originalen Richtung parallel abgetragen, inzwischen wächst die Gedrungenheit der Körner sehr langsam zu.

Zwischen den grossen Formen und oberflächlichen Gliderung der Körner gibt es keine ständige und eindeutliche Zusammenhang. An Abb. 2. werden die Ergebnisse — welche sich auf diese Tatsache beziehen — dargestellt. Auf den Körner eines Fließwassersandes (Sand von Maros) eines Flugsandes (Soltvadkert) — welche eine Grösse von 0,1—0,2 mm betragen — haben wir auf je einem Korn den  $b/l$  Wert

und die Stufe der Korngestalt nach *Miháلتz—Ungár* bestimmt. Nachdem haben wir die Angaben nach den  $b/l$  Wert in Reihe gestellt und nach jeden zähler Gruppe haben wir den Mittelwert der  $b/l$  Werten und der Abtragungsstufen gebildet ( $K$ ). Abb. 5. stellt die zusammengehörenden Wertpaare dar.

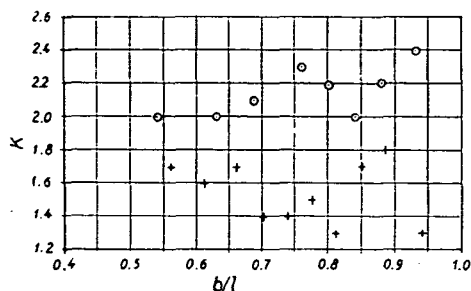


Abb. 5. Die Verbindung der Werten  $b/l$  und  $K$   
Kreis: Flugsand, Kreuz: Fließwassersand

Die ohne System zerstreuten Punkte zeigen gut, dass zwischen dem  $b/l$  Wert — welcher der Mass der Gedrungenheit — und zwischen dem  $K$  Wert — welcher der Mass der Abrundung ist — kein regelmässiger Zusammenhang ist. Der grösste Fehler der *Hagerman* Methode ist, dass sie am Grund der grossen Kornförmigkeit beruht, und deshalb mit der Entstehung und Lieferungsweite der Sandsedimente nur in geringem Mass rechnet. Daneben kommt es als zweiter Fehler vor, — was auch von *Kriván* erwähnt wird, — dass die Methode nur in zwei Dimensionen, arbeitet. (Die oberflächlichen Ungleichungen zeigen sich auch in zwei Dimensionen, höchstens weniger, als bei einer Untersuchung, die in drei Dimensionen arbeitet).

*Kriván* hat an den Sandmustern des Tiefbohrens in Szeged die folgenden Untersuchungen durchgeführt: er hat mit der *Miháلتz—Ungár* Methode [5] die Abtragungs-Mittelwerte der Muster und bei gleicher Korngrösse die  $b/l$  Mittelwerte nach *Hagerman* bestimmt. Er hat die Werte in einem Bohrungsprofil dargestellt. Die so erhaltenen Kurven waren unregelmässig convergent, an anderen Plätzen divergent bzw. parallel, sie zeigten also, dass zwischen den Angaben nach *Hagerman* und zwischen den oberflächlichen Abtragungen der Körner keine eindeutige Verbindung gibt.

2. In der Beziehung der Folgerungen, welche das abrasionsgebiet anlangen, sind die Feststellungen von *Kriván* sehr lehrreich. Bei den Angaben der Tiefbohrung in Szeged sind nicht nur die Angaben der Kornverteilung und Korngrösse, sondern die Mineralzusammensetzung — nach *Szabó P.* Untersuchungen — auch bekannt. Die Veränderung der Mineralzusammensetzung zeigt eine Veränderung des Abrasionsgebietes. Mit dieser Veränderung der Mineralzusammensetzung haben sich die charakteristischen *Hagermann*-Angaben nicht verändert, so die Untersuchung zeigt überhaupt nicht dass die Methode auf die Veränderungen des Abrasionsgebietes empfindlich wäre. Die Methode kann

also die Untersuchung der Schwermineralzusammensetzung nicht vertreten, und im allgemein ist sie für die Folgerung des geologischen Aufbaus des Abrasionsgebietes nicht geeignet.

3. Die Untersuchungen von *Végh S.* — welche sich auf ungarische helvetien und tortonien Sedimente beziehen — haben auch beobachtungswerte Ergebnisse gegeben. Diese zeigen nämlich, dass die *Hagerman*-Mittelwerte der helvetien Fliesswassersand- und tortonien Küstensand-Ablagerungen auf gut ergrenzbaren Feldern erscheinen. (Abb. 6.)

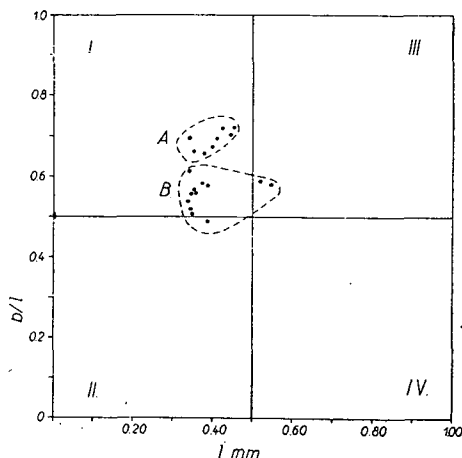


Abb. 6. Durchschnittliche Gestaltscharakterisierung der helvetien und tortonien Sedimente

A: tortonien Küstensand B: helvetien Fliesswassersand (nach *Végh*)

Leider das untersuchte Gebiet ist nicht gross, das Alter der untersuchten Muster umfasst eine relative kurze geologische Zeit. Zur weiteren Verallgemeinerung der Gesetzmässigkeit wären noch weitere Untersuchungen nötig.

Zum Schluss ist es zu betonen, dass die *Hagerman* Methode reicht überhaupt nicht mehr als die anderen Methoden mit gleichem Grund-sinn. So ist sehr ähnlich die Methode von *Zingg* welche sich auf der Messung der längsten und kürzesten Hauptgrösse der Körner beruht. Nahe steht die Methode von *Wadell*, bei welcher die in Korn legbare Kugel und das Volumen des Kornes zu messen sind. Zu dieser Methode hat *Rittenhouse* für zwei dimensionäre Untersuchungen eine Vergleichungs-Bildserie zusammengestellt [9], welche die Untersuchung sehr beschleunigt. Es sind die Methoden von *Riley* [8]-welche sich auf der Messung des Diameters des in und ausser dem Korn legbaren Kreises begründet — und von *Cailleux* [1], — welche sich auf der Messung der Kornlänge und der grössten Kornbreite beruht-, mit der Methode von *Hagerman* sehr ähnlich. Jede von diesen Methoden gibt — *kombiniert mit der Siebenanalyse* — bessere Ergebnisse über die Abstammung der Sedimente und über die Verhältnisse der Ablagerung als die *Hagerman* Methode.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es ist feststellbar, dass die *Hagerman* Methode über die Grossforme und annähernd über die Verteilung der Körner orientiert, aber sie gibt überhaupt keine Aufklärung über die vom Gesichtspunkt der Ablagerungsverhältnisse mehr charakteristischen oberflächlichen Ausbildungen.

Nach den bisherigen Untersuchungen scheint sie zur Unterscheidung des Fließwasser- und Küstensandes geeignet zu sein, aber zur Unterscheidung der vom Wind und vom Wasser getragenen Sände ist sie nicht benützbar, und noch weniger zur Entscheidung der Sandsedimente, die verschiedene Transportierungsweite gelitten haben. Sie gibt keine Aufklärung über den geologischen Aufbau des Abrasionsgebietes und über die im Abrasionsgebiet stattfindenden Veränderungen.

Ihr Wert ist mit den Werten anderer — mit dem selben Grundsinn arbeitenden — Methoden gleich.

## SCHRIFTTUM

1. Cailleux, A.: Morphoskopische Analyse der Geschiebe u. Sandkörner und ihre Bedeutung für die Pläoklimatologie. Geol. Rundschau, 40, 1., 1952.
2. Gry, H.: Eine Methode zur Charakterisierung der Kornverteilung klastischer Sedimente. Geol. Rundschau, 29., 1938.
3. Hagerman, T. H.: Granulometric of Scanian Sandstones. Geol. Föreningens. 1954, 2.
4. Kriván P.: Hagerman szemcsealakaktani módszerének üledékföldtani értékelése. Földtani Közl., 87., 3. 1957.
5. Miháltz I.—Ungár T.: Folyóvízi és szélfújta homok megkülönböztetése. Földtani Közl., 84. 1—2., 1954.
6. Miháltz I.: Az Alföld negyedkori üledékeinek tagolódása. Alföldi Kongresszus. M. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Kiadványa, 1953.
7. Miháltz I.: A Duna—Tisza köze déli részének földtani felvétele. M. Áll. Földtani Int. Évi Jel. 1950-ről. 1953.
8. Riley, N. A.: Projection sphericity. Jour. of Sedim. Petr. Vol. 11, 1941.
9. Rittenhouse, G.: A visual method of estimating twodimensional sphericity. Jour. of Sedim. Petr. Vol. 13, N. 2., 1939.
10. Szabó P.: A szegedi mélyfúrás nehézasványtani vizsgálata. Előadás a M. Földtani Társulat 1956. máj. 30-i előadóján.
11. Thiel, G. A.: The relative resistance to abrasion of mineral grains of sand size. Jour. of Sedim. Petr., Vol. 10, 1940.
12. Ungár T.: Törmelékes anyagok szemcsealakjának vizsgálati módszerei és ezek összehasonlítása. Építőanyag, 5. évf., 11. sz. 1953.
13. Végh S.: Üledékes kőzettani vizsgálatok Hidas—Váralja környékén. Földtani Közl., 86. 2., 1956.
14. Wadell, H.: Volume, shape and roundness of rock particles. Jour. of Geol., vol. 40, 1932.
15. Zingg, Th.: Beiträge zur Schotteranalyse. Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. Bd. 15., 1935.

## ÜBER DIE BLAUE FARBE EINIGER MINERALIEN

Von A. VENDL und T. MÁNDY

Technische Universität für Bau- und Verkehrswesen  
Mineralogisch-Geologisches Institut, Budapest

Die Autoren haben den Grund der Farbe von allochromatisch-blauen Calcit, Disthen, Anhydrit und Coelestin untersucht. In der Natur hängt meistens die blaue (und grüne) Farbe mit der Anwesenheit von 2- und 3-wertigem Eisen zusammen, wenn das Verhältnis von  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  zwischen 0,3—9,0 schwankt. Der in diesem Fall zwischen den  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen mögliche Elektronenaustausch verursacht in dem Gebiet des sichtbaren gelben Lichtes eine Absorption. Der Elektronenaustausch erfolgt auch dann, wenn je zwei Eisenionen durch mehrere Sauerstoffionen getrennt sind.

Die nach der genauen Bestimmung des  $\text{FeO}$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Gehaltes der in Frage kommenden Mineralien ergebenden Verhältnisse von  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  fallen, mit Ausnahme des Steinsalzes, in den die blaue Farbe hervorrufenden Abschnitt. Obwohl die gesamte Eisenmenge klein ist, den Überlegungen und Berechnungen nach kann der Elektronenaustausch doch zustande kommen. So bietet die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  eine gute Erklärung für die Farbe des blauen Calcits, Disthens, Anhydrits und Coelestins. Bei der Entstehung der Farbe des blauen Steinsalzes spielt Eisen keine Rolle.

Es gibt verhältnismässig wenige blaue Mineralien. Diese können in zwei grosse Gruppen geteilt werden. Bei der ersten Gruppe — diese sind die idiochromatischen Mineralien — gibt es kein Problem bezüglich des Ursprungs der Farbe. Im allgemeinen handelt es sich um Kupfer enthaltende Mineralien und die Farbe wird durch das hydrierte  $\text{Cu}^{2+}$  Ion hervorgerufen. Lazurit gehört auch in diese Gruppe, dessen blaue Farbe durch die gemeinsame Wirkung der in der Struktur in einer definierten Weise anwesenden  $\text{S}^{2-}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen hervorgerufen wird, wie dies bei dem Ultramarin-Typ angehörenden Verbindungen gewöhnlich der Fall ist. In der zweiten Gruppe, welche allochromatisch blau ist, spielen die blauen Ionen bei dem Aufbau der Struktur keine Rolle. Auch in diesem Fall kann manchmal nachgewiesen werden, dass stark färbende Wirkung ausübende Ione auf die Gitterpunkte durch izomorphe Substitution oder auf die Fehlstelle in Kleinen Mengen sich einlagern, daher ist der Grund der Farbe nicht zweifelhaft. Z. B. Sapphir wird durch die in den Korundgitter eingebauten Ti- und Fe-Ionen blau gefärbt. Bei den blauen Mineralien ist eine Färbung von einschliessartigen Charakter unbekannt, da es kein solches Mineral gibt, welches in ungewöhnlich feiner Verteilung und in sehr kleiner Menge auch eine leb-

haft blau färbende Wirkung ausübt, und ausserdem als Einschluss in anderen Mineralien vorkommt. Nur das blaue Steinsalzvorkommen ähnelt diesem Phänomen; damit werden wir uns später noch ausführlich beschäftigen. Oft kann man jedoch das Auftreten der blauen Farbe mit den oben angeführten Wirkungen nicht erklären.

In der Natur ist das Eisen das weitverbreitetste färbige Ion und zugleich das weitverbreitetste Ion mit veränderlicher Wertigkeit. Seit lange kennt man Eisenverbindungen, in denen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zugleich auftreten und daher eine ungewöhnlich starke blaue Farbe auftritt. Solche Verbindungen sind z. B. die komplex Cyaniden (Berlinerblau). Das  $\text{Fe}^{2+}$  Ion selbst ist farblos und das  $\text{Fe}^{3+}$  ist blass gelb. Aber wenn eine Ferroverbindung, z. B.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sich allmählich oxydiert, verwandelt sich das anfangs farblose Präzipitat durch die folgende Farbenreihe: lichtblau—blaulichgrün—grün—grünbraun—rostbraun in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Wie bekannt, ist Grün keine selbständige Farbe, sondern eine Mischung von braun und gelb. In der Natur enthalten die primären Mineralien fast immer Ferroeisen, das infolge der Verwitterungsprozessen bei der Entstehung von sekundären Mineralien sich immer zu  $\text{Fe}^3$  oxydiert. Die Frage wurde aufgeworfen, ob die blaue, grüne und blaugrüne Farbe vieler Mineralien und Gesteinen auch durch die gleichzeitige Anwesenheit von zwei- und dreiwertigen Formen von Eisen verursacht wird. Von diesem Standpunkt untersuchte *G. McCarthy* [1] viele Substanzen. Er hat die untersuchten Muster — Tone, Tonschiefer, Sandsteine, Kalksteine und Silikatmineralien. — in der Reihenfolge ihres wachsenden  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  Verhältnisses aufgestellt und ihre Farbe festgestellt. Er fand einen fortlaufenden Farbenübergang von der braunen, rotbraunen Ferrimineralien bis zu den blauen, grünen und farblosen oder schwarzen Ferromineralien, wobei keine auffallende Veränderung der Werte vorkam. Die eisenenthaltenden künstlichen Farbstoffe (Berliner Blau usw.) können in diese Farbenserie gut eingereiht werden. Die grüne und blaue Farbe tritt auf, wenn der Wert des  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  zwischen 0,3—9 schwänkt. Zwischen 0,3—1,0 treten nicht ausschliesslich nur diese Farben auf. Das vorteilhafteste Verhältnissgebiet ist zwischen 1,0—9,0. In die Farbenskala von *McCarthy* fügen sich manche ungarische Sedimente auch ein. Laut der Feststellung von *A. Vendl* [2] ist die blaugraue Farbe des Tones von Kiscell in Übereinstimmung mit dem Ferro-Ferrioxid Verhältniss das zwischen 0,258 und 1,033 schwankt.

*McCarthy* bewies auch experimentell die Richtigkeit seines Gedankenganges. Die Farbe von vielen Eisenverbindungen, deren Oxydationsgrad künstlich eingestellt wurde, entwickelte sich laut seiner Folgerung. Er bemerkt gleichzeitig, dass für die Erscheinung der blauen Farbe das Vorhandensein von Wasser unbedingt nötig ist, obwohl die Menge des Wassers manchmal nur recht unbedeutend, und in der Formel nicht ausgedrückt ist. Die vollkommen wasserfreien Mineralien sind, auch wenn das  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis günstig ist, nicht blau, sondern schwarz (Magnetit, Augit).

Alle diese Untersuchungen wurden bei Substanzen ausgeführt, deren Eisengehalt einige Prozente ausmacht. Die blaue Farbe tritt jedoch auch bei prinzipiell eisenfreien Mineralien auf. Es kann die Frage aufge-



worfen werden, ob, die obigen Feststellungen für solche Mineralien gültig sind.

Vom physikalischen Standpunkt kann eine Substanz als färbig betrachtet werden, wenn sie in dem sichtbaren Licht eine Absorption hat. Dazu ist es nötig, dass gewisse Elektronenbahnen mit einer so geringen Energieunterschied im Atom vorhanden seien, dass der Photon des sichtbaren Lichtes den Energiebedarf des Elektronenüberganges decken kann. Dies besteht bei den Atomen von vielen Elementen, deren Wertigkeit sich verändert, und so werden diese farbig. Der Elektronenübergang ist noch leichter, wenn die Ionen eines Elementes, dessen Wertigkeit veränderlich ist, in verschiedenen Oxydationsgraden nebeneinander in einer Verbindung vorkommen. Dann kann zwischen den zwei Ionen ein Elektronenaustausch stattfinden, und auch dazu ist im allgemeinen die Energie des Photons des sichtbaren Lichtes genügend. So können auch die Verbindungen der sonst farblosen Ionen eine lebhafte Farbe haben. Für diese Erscheinung haben *Hofmann*, *Rosencheck* und *Hoeschele* [3] aus dem Kreis der anorganischen Verbindungen zahlreiche Beispiele aufgezählt (z. B. ist  $\text{TlBr}$  und  $\text{TlBr}_3$  farblos,  $\text{Tl}_2^{\text{I}}$  [ $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_6$ ] dagegen, rot usw.).

Das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion absorbiert nur in dem Infrarot und das  $\text{Fe}^{3+}$  in dem nahen ultraviolett derart, dass die Absorption ein wenig auch in das sichtbare Violett übergeht (gelbe Farbe!). In der gemeinsamen Gegenwart von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  kann eine intensive Absorption in dem Gelb auftreten, dessen Folge eine intensive blaue Farbe ist.

Die Umstände der Erscheinung der Farbe wurden durch die präzisen Untersuchungen von *Weyl* [4] geklärt. Er stellte künstliche Gläser mit verschiedenen Eisengehalt dar. Namentlich kann die chemische Zusammensetzung im Glas frei variiert und auch die entsprechende homogene Verteilung des Eisens gesichert werden. Er hat festgestellt, dass die Farbe grösstenteils von der Zusammensetzung des komplexen Anions abhängt. Der Elektronenübergang zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  wird durch die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen vermittelt. Der Übergang ist um so leichter, je weniger die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen polarisiert sind. Ihre Polarisierung wird aber durch das zentrale Kation bestimmt: je grösser die Ladung des Kations, desto stärker werden die Anionen polarisiert. Die Polarisierung und die Bindigkeit des  $\text{O}^{2-}$ -Ions wächst in der Reihenfolge:  $(\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4)^{5-} \rightarrow (\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4)^{4-} \rightarrow (\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4)^{3-} \rightarrow (\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-}$ . Bei Boratglas ist die Polarisierung sehr gering, die Absorption gross und verbreitet sich über das ganze Sichtbare: das eisenhaltige Boratglas ist grau. Das Silikatglas ist blau, das Phosphatglas ist kaum gefärbt und das Sulfatglas ist farblos. Andern teils, wenn um dasselbe zentrale Kation das Anion variiert wird, wächst die Möglichkeit des Elektronenaustausches und damit der Auftritt der Farbe in gleichem Sinne mit der Polarisierbarkeit des Anions. ( $\text{F}^- \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$ ).

Den Versuchen gemäss, macht sich die Elektron vermittelnde Wirkung des Anions auch bei grösserer Entfernung geltend. Ein Eisengehalt von 0,1% färbt bereits das Glas. Dies bedeutet, dass jedes Fe-Ion in jeder Richtung durch durchschnittlich 10  $\text{O}^{2-}$  Ionen voneinander getrennt wird. In kristallisierten Substanzen ist die Bindigkeit der  $\text{O}^{2-}$  Ionen anisotrop. Daher kann das Sauerstoff in gewissen Richtungen Elektronen-

vermittler sein, während in anderen Richtungen dies überhaupt nicht, oder kaum der Fall sein kann. Im Gegensatz zu den Feststellungen von *McCarthy*, tritt die blaue Farbe auch in Abwesenheit von Wasser auf.

Um zu entscheiden, wie weit der Elektronenvermittlungseffekt seine Wirkung ausübt, haben *Shively* und *Weyl* [5] Experimente durchgeführt. Sie haben in streng oxygenfreiem Medium  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zusammen niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde dann einer allmählichen Oxydationswirkung ausgesetzt und die Farbeveränderung beobachtet. Es bedurfte wenigstens 10 Mol % von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  damit eine Farbe sich entwickelte. Bei dieser Konzentration trennen durchschnittlich 2  $\text{OH}^-$ -Ionen je zwei Eisenionen ab. Die geringe Elektronenvermittlungskapazität der  $\text{OH}^-$ -Ionen kann dem Umstand zugeschrieben werden, dass das  $\text{Al}^{3+}$  mit hoher Ladung und kleinem Radius, stark polarisiert. Wenn als Verdünnungsmittel die Hydroxyde der ständig weniger polarisierenden Kationen ( $\text{Al}-\text{Be}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Cd}$ ) verwendet werden, vermindert sich die Grenzkonzentration und bei  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  verursacht bereits 0,5% von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  eine Farbe; hier befinden sich bereits durchschnittlich 6  $\text{OH}^-$ -Ionen unter den Eisenionen. Im Glas — wie oben beschrieben — ist für die Färbung schon 0,1 % Eisen genügend.

Wir waren bestrebt festzustellen, ob die Farbe von einigen allochromatisch blauen Mineralien im Zusammenhang mit der Anwesenheit vom Ferro- und Ferrieisen steht. Auf diese Frage wurde unsere Aufmerksamkeit durch das blaue Calcit, — das mit Grossular zusammen auf dem Kontakt bei Ciclova (Rumänien) vorkommt, — gelenkt. Aber es gibt noch zahlreiche, diesem Typ angehörenden Alkalierdmetallsulphate: Coelestin, Anhydrit, selten einige Baryte, ferner Disthen und das Stassfurter blaue Steinsalz. So wurden die Untersuchungen auch auf diese Typen am gedehnt.

Hauptsächlich in der älteren Literatur wurden viele vollständige Analysen der genannten Minerale mitgeteilt [6]. Die Analysen enthielten aber selten Angaben über den Eisengehalt. Wo dies der Fall war, wurde auch nur die gesamte Eisenmenge bestimmt und als  $\text{FeO}$ , oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  angegeben.

Die blaue Farbe wird verschiedentlich erklärt. So nehmen *Doelter* [6] und *Przibram* [7] bei den Alkalierdmetallsulphaten, da viele Exemplare dieser Mineralien auf Einwirkung radioaktiver Bestrahlung eine blaue Farbe annehmen, eine radioaktive Wirkung an. Eine Erklärung für die Veränderung, die inzwischen in den Kristallen stattfindet und die eine direkte Ursache der Entstehung der Farbe wäre, gibt es noch nicht, es liegen nur Annahmen vor. Einige Autoren erklären diese Erscheinung durch die Freisetzung von etwas elementarem Schwefel. *Friend* und *Allchin* [8] vertreten die Ansicht, dass die blaue Farbe durch kolloidales Gold hervorgerufen wird.

Eine weit verzweigte Literatur [9] befasst sich mit dem blauen Steinsalz. Es besteht die Tatsache, dass auf Einwirkung von radioaktiver Bestrahlung, hauptsächlich wenn gleichzeitig auch ein stärkerer Druck ausgeübt wird, das Steinsalz eine blaue Farbe annimmt. Nach *Przibram* [7, 10] bewirkt der Druck Gitterstörungen, an diesen Stellen neutralisiert die Bestrahlung die  $\text{Cl}^-$  Ionen und die freiwerdenden Na-Atomen

gruppieren sich zu Körner von kolloidaler Grössenordnung und färben das Mineral blau. Es ist bekannt, dass die kolloidale Lösung von Natrium-Metall in organischen Lösungsmitteln eine blaue Farbe besitzt und dass Kochsalz, wenn es in Natriumdampf erhitzt wird, eine blaue Farbe annimmt. In den Stassfurter Salzbergwerken wird das blaue Steinsalz auf den am stärksten gefalteten Stellen gefunden, und an diesen Stellen wurde auch eine radioaktive Strahlung nachgewiesen. Andererseits besteht die Tatsache, dass in dem blauen Steinsalz metallisches Natrium mit keiner chemischen Reaktion nachgewiesen werden konnte, seine Lösung ist neutral.

Was den Grund der blauen Farbe des Calcits und Disthens betrifft, haben wir im Schrifttum keine Theorie gefunden. Ein einziger Autor — *Heddle* [11] — gibt den FeO- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Gehalt eines Disthens an, aber fügt kein Kommentar über die Farbe bei.

Der Eisengehalt aller in Frage kommenden Mineralien wurde sehr genau bestimmt, die Menge von Ferro- und Ferrieisen getrennt. Da dieselbe in den meisten Fällen eine tausendstel % Grössenordnung hatte, wurden kolorimetrische Methoden angewendet. Die Bestimmung des Ferrieisens erfolgte mit einer Kaliumrhodanidmesslösung, der Farbenvergleich wurde mit einem Pulfrich Photometer durchgeführt. Das empfindlichste und auch zur qualitativen Analyse anwendbare Reagenz des Ferroisens ist:  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipyridyl [12]. Für die Bestimmung wurde auch in diesem Fall ein Pulfrich Photometer verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse waren auch bei den kleinsten Konzentrationen bis zu  $\pm 5$  relativ % reproduzierbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I.

Name und Fundort des Minerals	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Fe Vol% „v“	Zahl der intermediären Ionen „x“
Vivianit, Leadville	24,16	15,57	1,55	9,75	1,2
Disthen, Finnland	0,14	0,10	4,1	0,18	8,2
Disthen, Forfarshire (11)	1,123	1,609	0,70	0,72	5,2
Anhydrit, Sulz	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	3,5	$3,0 \cdot 10^{-3}$	32
Coelestin, Hustington	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,95	$2,0 \cdot 10^{-3}$	37
Calcit, Ciclova	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,63 \cdot 10^{-3}$	1,72	$0,43 \cdot 10^{-3}$	60
Steinsalz, Stassfurt	Total Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$1,35 \cdot 10^{-5}$	194

Zwecks Vergleiches wurde auch ein Vivianitexemplar (hier ist der Grund der blauen Farbe bereits bekannt) analysiert.

Es steht fest, dass das Eisen in allen Mineralien vorkommt und zwar — mit Ausnahme des Steinsalzes — überall in zwei und dreiwertiger Form. Die Ferroeisenmenge des Steinsalzes bleibt unter der Nachweisbarkeitsgrenze. In der 3. Säule unserer Tabelle sind die FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ver-

hältnisse angegeben. Diese schwanken zwischen 0,95 und 4,1, sie liegen daher in diesem Gebiet der *McCarty*schen Serie, in dem das Erscheinen der blau-grünen Farbe am meisten charakteristisch, so zu sagen ausschliesslich ist. Daher ist die blaue Farbe mit der gemeinsamen Anwesenheit des Ferro- und Ferrieisens gut erklärbar.

Die Frage besteht noch wie gross die Verdünnung der Fe-Ionen in den angeführten Mineralien ist. Daher wurde berechnet — und in der fünften Säule der Tabelle angegeben — wie viele  $O^{2-}$  Ionen im Durchschnitt je zwei Ferriionen voneinander trennen. Die Berechnung wurde laut den folgenden Gedankengang durchgeführt. Es wurde angenommen, dass die Verteilung der Fe-Ionen gleichmässig ist und dass dieselben sich auf den Gitterstellen eines kubischen Raumgitters befinden. Aus der Menge des FeO und  $Fe_2O_3$ , im Kenntniss der Dichte des Minerals, berechneten wir wie viele Vol % Fe-Ionen in der Substanz enthalten sind (mit dem gewogenen Mittel der Ionenradien von  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Ionen berechnet). Die Volumen % (v) sind in der vierten Säule dargestellt. Aus diesen wurde die Entfernung (x) der Gitterpunkte des idealisierten Ferroverteilungsgitters mit dem folgenden Zusammenhang

berechnet:  $x = \sqrt[3]{\frac{1}{v}}$  Da die Fe-Volumenperzentwerte sehr klein sind, wird kein Fehler begangen, wenn in der ersten Annäherung die ganze Substanz als aus gleich grossen  $O^{2-}$ -Kugeln aufgebaut angenommen wird und als Längeneinheit der Diameter des  $O^{2-}$  Ions betrachtet wird. Dann wird x direkt mit der Zahl der je zwei Fe-Ionen trennenden  $O^{2-}$ -Ionen gleich sein.

Bezüglich der untersuchten Mineralien ist der Eisengehalt des Disthens so gross, dass die Zahl der Atome der Sauerstoffbrücke unter 10 bleibt: 8,2 bzw. 5,2. Hier ist der Elektronenaustausch ohne weiteres möglich. Im Fall der Alkalierdmetallsulphaten ergibt sich ein wesentlich grösserer Wert (32—37). In noch grösserem Mass bezieht sich dies auf Calcit (60). In der erwähnten Arbeit [4] berichtet *Weyl*, dass im Glas bereits 0,1 % Fe eine färbende Wirkung ausübt (10 trennende O-Atome). Er hat die Grenzverdünnung nicht bestimmt, so kann angenommen werden, dass die angegebene Konzentration noch nicht die möglichs kleinste sei. Bei den durch *Shively* und *Weyl* [5] durchgeführten Versuchen spielten Metallhydroxyde die Rolle des Verdünnungsmediums. Es scheint ein Widerspruch zu sein, dass die Grenzkonzentration in dem den grössten Ionenradius besitzenden und das kleinste Kraftfeld hervorrufenden Kadmiumhydroxyd auch wesentlich grösser ist (0,5%), als in dem Silikatglas, obwohl die Polarisation der  $O^{2-}$ -Ionen in dem Kraftfeld der  $Si^{4+}$ -Ionen wesentlich grösser ist und dies den Elektronenübergang erschwert. Von diesem Standpunkt sind auch das Sulphat- und Karbonation nicht günstig, wie diese Tatsache auch *Weyl* durch den Vergleich der entsprechenden Gläser klargestellt hat.

Man darf aber nicht vergessen, dass bei unseren bisherigen Überlegungen der ungünstigste Fall angenommen wurde, die Verteilung der Fe-Ionen wurde als gleichmässig angenommen; zu je einem Ion 6 Nachbarionen am nächsten liegen und zwar in gleichen Abständen. In der

Wirklichkeit ist die Verteilung viel ungeordneter, wodurch ein-zwei der benachbarten Eisenionen wesentlich näher zueinander geraten können, als der berechnete maximale Wert beträgt. Zwischen diesen entsteht dann der Elektronenaustausch. So kann die blaue Farbe auch bei kleineren Werten, als die für die ideale homogene Verteilung berechnete Grenzkonzentration, auftreten. In kristallisierten Substanzen können gewisse Richtungen für den Elektronenübergang noch besonders günstig sein. Im Gegensatz zu den Gläsern, stösst bei den letzteren die Bestimmung der Grenzkonzentration auch theoretisch auf grosse experimentelle Schwierigkeiten.

Auf Grund der Untersuchungen bietet die gemeinsame Anwesenheit von Ferro und Ferrieisen für die blaue Farbe des Calcits, Anhydrits und Coelestins eine annehmbare Erklärung.

Der Eisengehalt des blauen Steinsalzes ist ungewöhnlich klein, der durchschnittliche Abstand zwischen Fe und Fe beträgt 194 Ionen ( $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$ ). Bei einer solchen Entfernung kann auch dann kein Elektronenübergang angenommen werden, wenn man in Betracht zieht, dass von diesem Standpunkt das  $\text{Cl}^-$  Ion mehr geeignet ist, als das  $\text{O}^{2-}$  Ion. Daher stammt die blaue Farbe des Steinsalzes nicht von seinem Eisengehalt. Was den Ursprung der Farbe anbelangt, ist die auch experimentell nachgewiesene, auf Radiokativität beruhende Erklärung vollständig zufriedenstellend.

Es soll noch bemerkt werden, dass die blaue Farbe des Coelestins, Anhydrits, aber besonders des Calcits eher ins Blau-Grau übergeht. Dies bedeutet, dass die Absorption nicht nur im Gelb stattfindet, sondern mehr oder weniger auf das ganze sichtbare Gebiet sich verbreitet.

#### SCHRIFTTUM

1. McCarthy: Am. Journ. of Sci., 5. Ser. **12**, 17, (1926).
2. Vendl A.: Der Kisceller (Kleinzeller) Ton. Ann. Instituti Regii Hungarici Geologici. **29**, 93. 1931.
3. Hofmann—Resencheck—Hoeschele: Ber. **48**, 20. (1915).
4. Weyl: J. phys. coll. chem. **55**, 507. (1951).
5. Shively—Weyl: J. phys. coll. chem. **55**, 512. (1951).
6. Doelter: Handbuch der Mineralchemie, I/1 (1912), II/2, (1917), Coelestin: IV/2 (1929).
7. Przibram: Kali, **30**, 61. (1936).
8. Friend—Allchin: Nature **144**, 633. (1939).
9. Gmelin's Handbuch der Chemie, Natrium, (1928), 329.
10. Przibram: Kali **21**, 253. (1927).
11. Heddle: Z. Krist. **32**, 291. (1900).
12. Schulek—Floderer: Ber. ung. pharm. Ges. **15**, 210. (1939).

## CONTENTS

The Determination of the Composition of MnO <sub>2</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -H <sub>4</sub> BaMnMn <sub>5</sub> O <sub>20</sub> Systems .....	<i>Eve Klivényi</i>	3
The Associated Occurrence of three ZnS Modifications in Gyöngyösoroszi .....	<i>S. Koch</i>	11
ZnS Mineral with ZnS-3 R Crystal Structure .....	<i>K. Sasvári</i>	23
Manganese Minerals Contained in the Clay-Minerals of Tokaj-Hegyalja .....	<i>J. Mezösi and E. Klivényi</i>	29
Quarzkristalle aus dem Guttingebirge .....	<i>L. Tokody</i>	43
Erfahrungen über die Hagerman-Methode .....	<i>T. Ungár</i>	51
Über die blaue Farbe einiger Mineralien .....	<i>A. Vendl und T. Mándy</i>	61

A kiadásért felelős: Koch Sándor

Szegedi Nyomda Vállalat 59-4144

Felelős vezető: Vincze György